ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 avril 1899.

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE

CONSTANTES PHYSIQUES

UTILISÉES POUR LA DÉTERMINATION

DES



POIDS MOLÉCULAIRES

PAR

M. Ch. MOUREU

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE
SOUS-CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

PARIS
GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS
3, RUE RACINE, 3
—
1899

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

du 20 avril 1899.

SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE

CONSTANTES PHYSIQUES

UTILISÉES POUR LA DÉTERMINATION

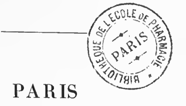
DES

POIDS MOLÉCULAIRES

PAR

M. Ch. MOUREU

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE
SOUS-CHEF DES TRAVAUX CHIMIQUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS



PARIS
GEORGES CARRÉ ET C. NAUD, ÉDITEURS
3, RUE RACINE, 3

1899

JUGES DU CONCOURS

MM. Riche, *Président;*
Jungfleisch ;
Le Roux ;
Bouchardat ;
Moissan ;
Villiers-Moriamé ;
Massol.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. Prunier ;
Leidié ;
Gautier ;
Ouvrard.

SECRÉTAIRE

M.

CANDIDATS

MM. Belugon ;
Causse ;
Cauro ;
Charon ;
Cousin ;
Delépine ;
Fonzet-Diacon ;

MM. Guerbet ;
Imbert ;
Lebeau ;
Lefèvre ;
Moureu ;
Mourlot ;
Tassilly.

INTRODUCTION



D'après les théories actuelles de la chimie, on admet une limite à la divisibilité de la matière par les moyens mécaniques. Cette limite, impossible d'ailleurs à atteindre dans la pratique, est la *molécule* (1), parcelle de matière extrêmement petite, et qu'on peut définir ainsi : la plus petite quantité de matière qui puisse exister à l'état de liberté.

Lorsque, dans une masse donnée de matière, toutes les molécules sont identiques, on se trouve en présence d'un corps défini ou *espèce chimique* (cuivre, sucre).

Les *mélanges,* au contraire, sont formés par l'assemblage de molécules différentes (gaz d'éclairage, bois, vin, lait).

Si la molécule est la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre, elle n'est pas, en général, la plus petite quantité de ce corps dont on soit amené à concevoir l'existence. Elle est constituée, presque toujours, par la juxtaposition, avec union intime (combinaison), de particules encore plus petites et absolument insécables, qu'on nomme *atomes* (2).

Lorsque les molécules d'une espèce chimique sont formées d'atomes identiques, cette espèce chimique est un *corps simple*

(1) μολες, petite masse.

(2) α privatif ; τεμνω, je coupe.

ou élément (hydrogène, fer, cuivre, phosphore, nickel). Certaines molécules ne renferment qu'un seul atome (argon, mercure) ; l'atome est alors identique à la molécule.

Dans les *corps composés,* deux ou plusieurs atomes différents concourent par leur union à constituer la molécule (eau, alcool, acide carbonique, quartz).

L'atome de chaque élément a un poids fixe et invariable. Le poids d'une molécule est égal à la somme des poids de ses atomes.

Si nombreux que puissent être les atomes formant les molécules les plus compliquées, les plus lourdes de ces molécules sont encore infiniment trop légères pour qu'on puisse songer à en déterminer directement le poids : elles sont d'ailleurs très loin d'être perceptibles à nos sens. On n'a, d'autre part, aucun moyen d'évaluer exactement le nombre de molécules contenues dans un poids donné de matière. Ceci revient à dire qu'on ne connaît le poids absolu de la molécule d'aucune substance [1].

Par contre, on sait trouver le rapport qui existe entre le poids de la molécule d'un corps et le poids de la molécule d'un autre corps pris comme terme de comparaison. C'est ce poids relatif de la molécule que l'on désigne communément sous le nom de *poids moléculaire.*

L'hydrogène se trouvant, entre tous les corps connus, être le plus léger, il était naturel de le choisir comme etalon : c'est effectivement à l'hydrogène que l'on est convenu de rapporter les poids moléculaires.

— On conçoit que les molécules d'une espèce chimique donnée puissent, dans certaines conditions, se réunir 2 à 2, 3 à 3, etc..., pour former des molécules plus complexes, plus

(1) Nous devons dire toutefois qu'à l'aide des coefficients de frottement des gaz, en comparant leurs densités à l'état liquide et à l'état gazeux, et les écarts qu'ils présentent relativement à la loi de compressibilité, on peut calculer approximativement le nombre de molécules gazeuses contenues dans un espace donné, et par suite leurs poids respectifs. On a trouvé ainsi qu'un quadrillon de molécules d'hydrogène pèse environ 4 milligrammes. (Voir Lothar-Meyer, Théories modernes de la chimie, traduction française par Bloch et Meunier, t. I, p. 131.)

lourdes, sortes d'associations instables dans lesquelles les liens unissant entre elles les molécules élémentaires soient relativement lâches et faciles à détruire, sous l'influence, par exemple, d'une faible élévation de la température ou d'un simple changement d'état physique.

L'expérience montre effectivement que, dans certains cas, on est forcé d'admettre ces sortes de polymérisations. On sait aujourd'hui d'une façon positive que, dans l'acide acétique, les molécules sont en grande partie groupées 2 par 2 à l'état liquide ; la chaleur les dédouble graduellement, et ce n'est qu'à une température notablement supérieure au point d'ébullition, que les molécules de la vapeur d'acide acétique sont simples, c'est-à-dire à l'état de liberté complète sans association, et répondent à la formule usuelle $C^2H^4O^2$ (1).

Une substance est dite *associante* lorsque ses molécules peuvent ainsi former des groupements destructibles sous des influences relativement faibles, avec retour à la molécule simple.

Un groupement de deux ou plusieurs molécules constitue une *molécule physique,* caractérisée par son facile dédoublement en molécules simples ou *molécules chimiques.*

Le véritable poids moléculaire, celui qui, étant invariable, caractérise chaque corps, est le poids de la molécule simple ou *poids moléculaire chimique* ; c'est celui que l'on veut désigner quand on dit simplement poids moléculaire.

Le *poids moléculaire physique,* au contraire, n'est pas fixe ; il dépend essentiellement des conditions physiques dans lesquelles se trouve la substance, conditions qui peuvent favoriser plus ou moins l'association moléculaire.

On est donc amené, pour être complet, à rechercher si,

---

(1) Ces associations de molécules sont analogues, au point de vue de la stabilité, aux *combinaisons* dites *moléculaires*, telles que les hydrates des sels cristallisés, lesquels sont formés par l'union d'un certain nombre de molécules d'eau avec les sels anhydres, et perdent facilement, en général, cette eau dite de *cristallisation* sous l'influence de la chaleur.

dans certaines conditions, un corps donné ne possède pas une molécule physique double, triple, quadruple, etc., de la molécule chimique. Théoriquement et en principe, nous admettrons que toute substance peut avoir à la fois une molécule chimique, et, dans d'autres conditions, une ou plusieurs molécules physiques multiples de la molécule chimique.

En principe, étant donné un corps quelconque, la plupart de ses constantes physiques sont sous la dépendance immédiate du poids de sa molécule ; et si la relation qui lie l'une d'elles au poids moléculaire est connue, celui-ci le sera également. Aussi aurons-nous à parler, au cours de ce travail, de phénomènes très différents les uns des autres. A chacun d'eux correspondra une ou plusieurs constantes physiques, dont la connaissance entraînera celle du poids moléculaire.

Pour traiter d'une façon même incomplète une question aussi vaste et aussi compliquée, il faudrait dépasser de beaucoup les limites du cadre que nous nous sommes fixé.

Forcé de nous restreindre, nous avons cru devoir nous placer surtout au point de vue de la recherche chimique, qui utilise les méthodes les plus pratiques de détermination des poids moléculaires. Cette partie du sujet sera donc exposée en détail, spécialement en ce qui concerne le côté expérimental, qui intéresse directement le chimiste.

Toutes les autres parties seront présentées succinctement. Pour les méthodes peu usitées ou n'offrant qu'un intérêt théorique, on se bornera, en général, à en indiquer le principe.

Nous chercherons d'ailleurs, dans la mesure du possible, à montrer l'enchaînement logique des faits ; mais les déductions purement mathématiques seront le plus souvent énoncées sans démonstration préalable. Nous insisterons, le cas échéant, sur le contrôle expérimental de ces déductions, ce qui nous permettra de considérer le résultat du calcul comme un fait d'observation, établi en dehors de toute considération théorique. Au reste, il est bon de le remarquer, l'expérience

a dans quelques cas précédé d'assez loin la théorie, que l'accumulation progressive des données pratiques a seule permis d'édifier.

Enfin, pour toutes les méthodes, quelles qu'elles soient, nous ferons connaître les résultats généraux auxquels elles ont conduit. Nous attirerons plus spécialement l'attention sur les poids moléculaires des corps simples, dont la connaissance présente un intérêt tout particulier.

Les procédés de détermination des poids moléculaires sont indépendants des diverses méthodes qui ont servi à fixer les poids atomiques. Nous n'aurons donc pas à discuter celles-ci ; et nous adopterons les poids atomiques usuels, lorsque, de la connaissance des poids moléculaires, nous voudrons conclure au degré de complexité des molécules dans le cas des corps simples.

PLAN ET DIVISION DU SUJET

La détermination des poids moléculaires est basée sur ce fait capital que les densités des corps simples ou composés, considérés à l'état gazeux, sont toujours, à un rapport simple près souvent égal à l'unité, proportionnelles aux poids relatifs des corps qui se combinent. Nous commencerons donc par étudier les gaz et les vapeurs ; nous apprendrons ainsi, pour toute substance gazeuse ou susceptible d'être réduite en vapeur, à déterminer le poids de sa molécule chimique.

Après cette étude nous ferons immédiatement celle des corps en solution ; elle nous permettra presque toujours, grâce à la cryoscopie et à la tonométrie, de fixer le poids moléculaire chimique d'une substance quelconque, qu'il s'agisse d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide.

Entre l'état gazeux et l'état liquide, il existe un état passager nettement défini, l'état critique. En recherchant ce que devient la grandeur moléculaire dans ce cas, nous constaterons une polymérisation plus ou moins marquée chez certaines substances.

Cette association moléculaire se retrouvera d'ailleurs, le plus souvent, chez les mêmes corps examinés à l'état liquide.

Quant aux corps solides, nous n'avons encore aucune donnée précise pouvant nous éclairer sur le degré de polymérisation plus ou moins avancée de leurs molécules; et toutes les hypothèses qu'on pourrait faire sur ce sujet n'auraient aucune base expérimentale.

L'exposé des diverses méthodes actuellement connues qui permettent de déterminer les poids moléculaires comprendra de la sorte quatre chapitres :

Chapitre i. — *État gazeux.*

Chapitre ii. — *État dissous.*

Chapitre iii. — *État critique.*

Chapitre iv. — *État liquide.*

Les questions traitées dans les deux premiers chapitres intéressent seules le chimiste, qui n'a besoin que de connaître le poids moléculaire chimique des corps ; aussi cette partie de notre travail sera-t-elle traitée avec de larges développements, surtout au point de vue de la pratique du laboratoire.

Par contre, les deux derniers chapitres seront très courts. Si, en effet, la connaissance du degré d'association moléculaire des corps offre de l'intérêt, c'est presque uniquement en ce qui concerne les théories mécaniques de la matière, et rarement en ce qui touche la recherche chimique.

CHAPITRE PREMIER

ÉTAT GAZEUX

Nous rappellerons brièvement, avant toutes choses, les principales propriétés des gaz.

I. — Constitution et propriétés générales des gaz.

Les gaz sont caractérisés par l'absence de forme propre, par la propriété qu'ils possèdent de remplir entièrement tout l'espace libre qui leur est offert (dilatabilité) et par leur grande compressibilité. Les molécules y étant très écartées les unes des autres, leur densité est toujours notablement inférieure à celle des liquides et des solides, ce que l'on exprime en disant que la matière à l'état gazeux est de la matière raréfiée.

D'après la théorie cinétique généralement admise aujourd'hui et formulée dès le siècle dernier par Bernouilli, les molécules des gaz ne sont pas en repos. Animées, au contraire, de mouvements de translation rectilignes extrêmement rapides, d'autant plus rapides que la température est plus élevée, elles frappent à tout moment la paroi des vases qui les contiennent, rebondissent, vont frapper la paroi opposée, et ainsi de suite. C'est la résultante de tous ces chocs répétés qui détermine la pression exercée par le gaz sur la paroi [1].

---

[1] En réalité, le nombre des molécules contenues dans un volume de gaz quelconque étant extrêmement grand, la plupart d'entre elles ne traversent le vase, pour aller d'une paroi à une autre, qu'en rencontrant sur leur parcours d'autres molécules

Cette constitution des gaz étant admise, on pourrait en déduire comme conséquence les deux lois fondamentales qui les régissent.

Nous préférons accepter celles-ci comme résultat de l'expérience obtenu en dehors de toute hypothèse. Voici ces deux lois :

1° *La température restant constante, les volumes occupés par une même masse gazeuse sont en raison inverse des pressions qu'elle supporte* (Loi de Mariotte).

Soient p, p', p'' ,..... les pressions successives d'une même masse de gaz ; soient v, v', v'' ..... les volumes correspondants qu'elle occupe. On aura :

$$p\,v = p'\,v' = p''\,v'' = \text{constante}.$$

2° *La pression étant constante, une même élévation de la température produit pour tous les gaz une même augmentation de volume, quelle que soit leur nature chimique* (Loi de Gay-Lussac.)

En d'autres termes, l'augmentation de volume par chaque degré est la même pour tous les gaz. Elle est de $\frac{1}{273}$ du volume à 0° ; $\frac{1}{273}$ est le coefficient de dilatation des gaz.

v_0 étant le volume d'une masse gazeuse quelconque à 0°, son volume v à la température t sera donné par la relation

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$

qui exprime la loi énoncée.

Si l'on élève la température en maintenant le volume constant, c'est la pression qui augmente ; le coefficient d'augmentation de pression est le même que le coefficient de dilatation α. On traduit ce fait par la relation suivante :

$$p = p_0(1 + \alpha t).$$

---

cheminant en sens inverse. Le calcul montre que, si le volume et la température restent constants, le nombre des chocs des molécules entre elles pendant l'unité de temps est constant, de même que celui des chocs effectués par les molécules sur les parois ; la somme de ces derniers produit la pression, qui sera par conséquent constante.

Remarque. — Les deux lois qui précèdent s'appliquent à tous les gaz ou vapeurs, pourvu qu'on les considère à une température suffisamment éloignée du point d'ébullition.

Équation générale des gaz. — De la combinaison des deux lois de Mariotte et de Gay-Lussac, on déduit l'équation générale des gaz

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

dans laquelle p représente la pression et v le volume d'une masse de gaz quelconque à la température t ; p_0 la pression atmosphérique normale = 76 centimètres de mercure ; v_0 le le volume du gaz à 0° et à la pression normale.

Cette équation peut être mise sous une forme plus simple, si au lieu de prendre pour zéro des températures le point de fusion de la glace, on les compte à partir du zéro absolu, situé à 273° au-dessous du zéro ordinaire.

En appelant T la température absolue correspondant à la température t, nous aurons

$$T = 273 + t, \quad \text{d'où} \quad t = T - 273.$$

Si nous introduisons cette valeur dans l'équation précédente, il vient

$$pv = p_0 v_0 \left[1 + \frac{1}{273}(T - 273)\right] = p_0 v_0 \left(1 + \frac{T}{273} - 1\right) = \frac{p_0 v_0}{273} T,$$

Pour une masse de gaz déterminée, $\frac{p_0 v_0}{273}$ est une quantité constante. Si nous la représentons par R, nous pourrons écrire :

$$p\,v = RT.$$

Nous calculerons plus loin la valeur de R pour une masse de gaz égale à son poids moléculaire exprimé en grammes.

Densité des gaz. — Il résulte de ce qui précède que, si l'on prend des volumes égaux de différents gaz à la même température et à la même pression, et si pour chacun d'eux on fait

varier d'une façon parallèle et identique la pression et la température, les volumes varieront de telle sorte qu'ils resteront toujours égaux entre eux, à des distances suffisantes du point d'ébullition. *Il est clair, dès lors,* que les masses de volumes égaux des divers gaz, à la même température et à la même pression, seront toujours dans le même rapport.

C'est sur ce fait expérimental qu'est basée la notion de densité d'un gaz. C'est le rapport qui existe entre le poids d'un volume quelconque de ce gaz et le poids du même volume d'un autre gaz pris comme étalon, et mesuré à la même pression et à la même température.

Toutes les densités gazeuses ont été déterminées en prenant comme gaz de comparaison l'air atmosphérique, dont un centimètre cube, à 0° et à la pression normale, pèse $0^{gr},001293$ [1].

Soit une quantité de gaz quelconque G, occupant le volume v, à la pression p, et à la température t. Quelle est la densité du gaz ?

Il s'agit de trouver combien pèsera un volume égal d'air pris dans des conditions identiques de température et de pression.

De l'équation $$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t),$$

nous tirons : $$v_0 = \frac{p}{p_0(1+\alpha t)}$$

qui représente le volume de notre substance G, à 0° et à la presion de 76 centimères. Le même volume d'air pèserait $\frac{pv}{p_0(1+\alpha t)} 0^{gr},001293$, puisque $0^{gr},001293$ est le poids d'un centimètre cube d'air à 0° et à la pression 76 centimètres.

---

(1) Nous adopterons ce chiffre, qui est une moyenne très approchée. En réalité, des expériences récentes ont montré que le poids de 1 centimètre cube d'air à 0° et à la pression de 760 millimètres n'était pas rigoureusement identique dans tous les lieux, notamment dans les villes et hors des villes, indice certain de la variation de sa composition. Le poids $0^{gr},001293$ est exact à 2 ou 3 unités de la dernière décimale près (Leduc, *Comptes rendus*, 26 décembre 1893.)

Comme notre matière pèse G grammes, la densité cherchée sera

$$D = \frac{G}{0{,}001293 \dfrac{pv}{p_0(1+\alpha t)}} = \frac{G(1+\alpha t)p_0}{0{,}001293\, p_v}.$$

Nous allons voir maintenant l'importance qu'ont les densités gazeuses pour la détermination des poids moléculaires.

II. — Loi de Gay-Lussac sur les volumes des combinaisons gazeuses et hypothèse d'Avogadro. — Poids moléculaires.

En 1808, Gay-Lussac, dans un travail mémorable sur les volumes des combinaisons gazeuses, énonçait une loi générale qu'on peut exprimer ainsi :

« *Les volumes des corps gazeux qui se combinent chimiquement sont entre eux dans un rapport simple. Si le produit de la combinaison est aussi un corps gazeux, son volume est également dans un rapport simple avec les volumes des gaz composants.*

Il est sous-entendu que les déterminations de volumes sont faites à la même pression et à la même température.

Ex. : 2 volumes d'hydrogène se combinent avec 2 volumes de chlore pour donner 4 volumes d'acide chlorhydrique. — 1er rapport $\frac{2}{2} = 1$; 2es rapports $\frac{4}{2} = 2$ dans les deux cas.

2 volumes d'hydrogène se combinent avec 1 volume d'oxygène pour donner 2 volumes de vapeur d'eau. — 1er rapport $\frac{2}{1} = 2$; 2es rapports $\frac{2}{2} = 1$ et $\frac{2}{1} = 2$.

3 volumes d'hydrogène sont combinés dans l'ammoniaque avec 1 volume d'azote ; le volume de la combinaison est 2 volumes. — 1er rapport $\frac{3}{1} = 3$; 2es rapports $\frac{2}{3}$ et $\frac{2}{1} = 2$.

Tels sont les résultats remarquablement simples que fournit l'expérience.

Il est naturel, d'autre part, d'admettre *à priori* que, lorsque deux corps se combinent, les nombres de molécules de

chacun d'eux entrant en réaction sont dans un rapport simple $\left(\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \text{etc.}\right)$, tout comme nous avons constaté que l'étaient les volumes gazeux; par conséquent, il doit y avoir un rapport simple entre les nombres de molécules contenues dans un même volume des divers gaz. Faisons un pas de plus : supposons que ce rapport soit égal à l'unité, en d'autres termes, que, dans volumes égaux des divers gaz, il y ait le même nombre de molécules. Cette idée si simple, qui se présente naturellement à l'esprit, est-elle admissible ?

Des considérations d'ordre purement chimique nous conduisent à faire cette supposition. L'examen attentif des propriétés physiques des gaz va nous permettre de répondre affirmativement : l'hypothèse que, dans volumes égaux des divers gaz, il y a le même nombre de molécules, est plausible ; bien plus, elle est la seule logiquement compatible avec les propriétés physiques des gaz.

Puisque les gaz, en effet, quelle que soit leur nature, se dilatent ou se contractent d'une même quantité lorsqu'on fait varier d'une façon identique leur température et leur pression, leur constitution mécanique doit être identique ; et, pour que cette condition soit remplie, il est nécessaire que tous contiennent, à volume égal, le même nombre de molécules.

Telle est l'*hypothèse* qui fut émise en 1811 par le chimiste italien Avogadro, et reprise quelques années après par Ampère. Comme nous le verrons par la suite, puisqu'elle va servir de base à notre système de poids moléculaires, des milliers d'expériences la vérifient et la corroborent. Lorsqu'elle est en défaut, ce n'est jamais qu'en apparence, de sorte que les exceptions qu'on rencontre, loin de l'infirmer, ne font que la confirmer. Nous dirons donc avec Avogadro :

Les corps gazeux, à volume égal, renferment le même nombre de molécules, dans des conditions identiques de température et de pression (1).

---

(1) On démontre, d'ailleurs, en mécanique rationnelle, que la loi d'Avogadro est une conséquence forcée de la théorie cinétique des gaz (Clausius, Maxwell).

— Partant de là, il est possible de déterminer la constitution intime des molécules des gaz les plus simples. Etablissons celle de la molécule d'hydrogène ; il est indispensable d'être bien fixé sur ce point, étant donné qu'on est convenu de prendre pour unité de poids atomique et de poids moléculaire l'atome et la molécule de l'hydrogène, et que l'atome ne peut être qu'inférieur ou au plus égal à la molécule.

Soit un litre d'hydrogène renfermant un nombre très grand N de molécules. Un litre de chlore renfermera le même nombre N de molécules. Combinons les deux gaz. Le volume final de l'acide chlorhydrique obtenu étant égal à deux litres, il renferme 2 N molécules. Or, chaque molécule d'acide chlorhydrique doit renfermer à la fois du chlore et de l'hydrogène. Il faut donc que les N molécules de chlore employées se soient divisées chacune en deux en se combinant à N molécules d'hydrogène, qui se sont de même forcément partagées en deux. On peut dire par conséquent que $2\frac{N}{2}$ demi-molécules ou atomes d'hydrogène se sont combinés avec $2\frac{N}{2}$ demi-molécules ou atomes de chlore. Donc la molécule d'hydrogène est formée de deux atomes, et il en est de même de la molécule de chlore [1].

Ce raisonnement si simple et si original est dû à un savant très modeste du nom de Gaudin [2].

Poids moléculaires. — Il ressort de tout ce que nous venons de dire que, de la connaissance des densités des corps gazeux, on peut déduire celle de leurs poids moléculaires (Dumas).

Si les gaz et les vapeurs contiennent, pour le même volume, le même nombre de molécules, il est évident que : *Les poids relatifs des gaz et des vapeurs, autrement dit leurs densités, repré-*

---

(1) Nous devons remarquer, toutefois, que ce raisonnement montre uniquement, au fond, que les molécules d'hydrogène et de chlore sont formées d'au moins deux atomes, et rien ne prouve que chaque demi-molécule, que nous avons supposé être un atome, n'est pas elle-même composée et également divisible.

(2) *Ann. chim. phys.* (2), *11*, p. 113 (1833).

sentent les poids relatifs des molécules, forme nouvelle sous laquelle on peut énoncer la loi de Gay-Lussac sur les volumes des combinaisons gazeuses.

La densité de l'hydrogène est 0,06947 (M. Leduc)(¹), celle de l'hydrogène 1,10523 (M. Leduc) (²); leur rapport est le même que le rapport des poids moléculaires

$$\frac{0,06947}{1,10523}=\frac{1}{15,91}.$$

La molécule de l'oxygène pèse sensiblement 16 fois plus que la molécule de l'hydrogène.

De même, la densité de la vapeur d'eau étant 0,622, la molécule d'eau pèse approximativement 9 fois plus que la molécule d'hydrogène.

$$\frac{0,06947}{0,622}=\frac{1}{8,953}.$$

Comme l'hydrogène est le moins dense de tous les gaz, sa molécule est évidemment plus légère que celle de tout autre corps.

Si donc nous prenons pour unité de poids moléculaire le poids de la molécule d'hydrogène, et si nous représentons par 1 ce poids moléculaire, l'oxygène, dont un volume quelconque pèse 16 fois plus que le même volume d'hydrogène, aura pour poids moléculaire 16. Le poids moléculaire de l'eau sera de même 9.

Mais cette unité de convention, la molécule d'hydrogène, nous sommes libres de la représenter par un chiffre quelconque 2, 4, 6, etc...; les poids moléculaires de l'oxygène et de l'eau seront alors, d'une part 32, 64, 96..... et, de l'autre 18, 36, 54.....

Or nous avons démontré plus haut que la molécule d'hydrogène était formée de deux atomes.

(¹) *Comptes rendus, 116*, p. 1248.
(²) *Comptes rendus* (1896), 1, 2, p. 806.

Dès lors, si 1 représentait la molécule d'hydrogène, son atome serait la fraction $\frac{1}{2}$. Comme, d'autre part, on rapporte les poids atomiques de tous les éléments au poids de l'atome d'hydrogène, il est logique de prendre ce dernier égal à 1. Par suite, la molécule d'hydrogène, formée de 2 atomes, sera représentée par 2.

Ainsi l'unité de convention, la molécule d'hydrogène, est 2.

Puisque la densité de l'oxygène est 16 fois plus forte que celle de l'hydrogène, son poids moléculaire sera $16 \times 2 = 32$; 32 représentera la molécule de l'oxygène.

De même la densité de la vapeur d'eau étant 9 fois celle de l'hydrogène, son poids moléculaire sera $9 \times 2 = 18$ [1].

D'une façon générale, *le poids moléculaire d'un corps est le double de sa densité gazeuse prise par rapport à l'hydrogène.*

Mais, c'est par rapport à l'air que les physiciens ont généralement déterminé les densités des gaz. Comme l'hydrogène est 14,4 fois plus léger que l'air, en multipliant par 14,4 la densité d'un gaz quelconque par rapport à l'air, on aura sa densité par rapport à l'hydrogène.

Soient donc M le poids moléculaire d'un corps, D sa densité gazeuse par rapport à l'air. Sa densité par rapport à l'hydrogène étant $14,4 \times D$, nous aurons

$$M = 2\,(14,4 \times D)$$
$$= 28,8\,D.$$

---

[1] 32 et 18 sont les chiffres usuels ; pour être tout à fait rigoureux, il faudrait les remplacer par les chiffres $15,91 \times 2 = 31,82$ et $8,953 \times 2 = 17,906$.

On rapporte quelquefois les poids moléculaires à l'oxygène, dont la molécule, formée de 2 atomes, est prise arbitrairement égale à $16 \times 2 = 32$. Ce choix est jusqu'à un certain point justifié par ce fait que la plupart des nombres proportionnels ou poids relatifs des corps qui se combinent sont déterminés par l'analyse des composés oxygénés. Pour rapporter les poids moléculaires à l'hydrogène, on a donc à faire une opération dans laquelle les erreurs des deux déterminations peuvent s'ajouter. Mais le rapport hydrogène-oxygène est aujourd'hui connu avec une très grande exactitude, en sorte que l'erreur qui peut provenir de cette méthode de calcul est insignifiante. On peut donc partir de $H^2 = 2$ au lieu de $O^2 = 32$.

D'où la règle suivante : *On obtient le poids moléculaire d'un gaz ou d'une vapeur en multipliant par 28,8 sa densité par rapport à l'air.*

Soit à déterminer le poids moléculaire du gaz acide chlorhydrique dont la densité est 1,2696 (M. Leduc), nous aurons

$$M = 28,8 \times 1,2696 = 36,56.$$

Densités théoriques. — Réciproquement on peut se proposer de trouver la densité d'un gaz ou d'une vapeur en fonction du poids moléculaire. De la relation précédente, nous tirons

$$D = \frac{M}{28,8},$$

c'est-à-dire que la *densité d'un gaz ou d'une vapeur est égale au quotient de son poids moléculaire par* 28,8.

Soit à déterminer la densité du gaz ammoniac, dont le poids moléculaire est 17. Nous avons

$$D = \frac{17}{28,88} = 0,589,$$

chiffre qui se confond avec celui que donne l'expérience.

Volume moléculaire gazeux. — Soit un volume V d'hydrogène pesant 2 grammes ; il renferme un nombre très grand N de molécules. Le même volume V d'oxygène renfermera le même nombre N de molécules, d'après l'hypothèse d'Avogadro ; comme nous savons que chaque molécule d'oxygène pèse 16 fois plus que chaque molécule d'hydrogène, les N molécules d'oxygène auront un poids total 16 fois plus fort que le poids total des N molécules d'hydrogène, et ce poids sera $16 \times 2 = 32$ grammes. En d'autres termes, 2 grammrs d'hydrogène et 32 grammes d'oxygène occupent le même volume, à égalité de pression et de température.

D'une façon plus générale, si 2, 18, 28, 32, 71..... sont les poids moléculaires de l'hydrogène, de l'eau, de l'azote, de l'oxygène, du chlore..... une *molécule-gramme* de chacun de ces corps, c'est-à-dire 2 grammes d'hydrogène, 18 grammes de vapeur d'eau, 28 grammes d'azote, 32 grammes d'oxygène, 71 grammes de chlore..... occuperont le même volume, dans

des conditions identiques de température et de pression; ce volume, le même pour tous les corps, est ce que l'on a appelé le *volume moléculaire gazeux*.

Si l'on convient que 1 est le volume de 1 gramme d'hydrogène, 2 sera le volume de 2 grammes d'hydrogène et par conséquent de 18 grammes de vapeur d'eau, de 28 grammes d'azote, de 32 grammes d'oxygène, de 71 grammes de chlore... C'est ce que l'on exprime couramment en disant que la *molécule d'un corps quelconque à l'état gazeux occupe 2 volumes; ou encore que le volume moléculaire gazeux de tous les corps est le même et égal à 2 volumes*.

Recherchons quel est le volume moléculaire gazeux à la température de 0° et à la pression de 76 centimètres, pression et température auxquelles on considère en général les gaz pour la facilité des calculs.

En faisant le calcul pour l'hydrogène, dont 1 litre pèse $0^{gr},0898$ à 0° et à la pression de 76 centimètres, nous trouvons que le volume moléculaire gazeux est 22.270 centimètres cubes.

Ainsi, le volume moléculaire gazeux est de 22.270 centimètres cubes à la température de 0° et à la pression de 76 centimètres [1].

---

[1] L'expérience montre effectivement que le volume occupé par une molécule-gramme, à 0° et à la pression de 76 centimètres, est toujours très rapproché de 22.270 centimètres cubes pour les gaz voisins de l'état parfait et comparables sous ce rapport à l'hydrogène, c'est-à-dire très éloignés de leur point de liquéfaction. Lorsque le gaz considéré est insuffisamment éloigné de son point de liquéfaction, il peut y avoir un écart plus ou moins sensible (ex : anhydride sulfureux SO^2) dû à la variation de la densité, variation qui tend à devenir nulle quand on se rapproche de l'état parfait.

Dans tous les cas, une molécule-gramme d'un corps quelconque, supposé à l'état de gaz parfait, occupera un volume de 22.270 centimètres cubes, si par le calcul ce volume est ramené à 0° et à 76 centimètres. — Sous ces réserves, le volume 22.270 centimètres cubes est une véritable *jauge* chimique. Supposons-la remplie de vapeur d'eau ramenée par le calcul à 0° et à 76 centimètres, elle en contiendra 18 grammes (une molécule-gramme). De même, elle contiendra 136 grammes (une molécule-gramme) de vapeur d'essence de térébenthine, toutes corrections faites. De même encore, s'il était possible de réduire le sucre à l'état de gaz parfait sans le détruire, le volume 22.270 centimètres cubes en contiendrait à 0° et à 76 centimètres exactement 342 grammes (une molécule-gramme).

Valeur de la constante R *de l'équation générale des gaz dans le cas d'une molécule-gramme.* — Reprenons l'équation générale des gaz :

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t) = \frac{p_0 v_0}{273} \mathrm{T}.$$

Soit M le poids moléculaire d'un gaz. Si nous supposons que v représente le volume de 1 gramme de gaz, autrement dit le volume spécifique de ce gaz, le volume occupé par une molécule-gramme sera $\mathrm{M}v$, de même que le volume correspondant à 0° et à la pression de 76 centimètres, sera $\mathrm{M}v_0$. Nous aurons donc $\mathrm{M}pv = \frac{p_0 (\mathrm{M}v_0)}{273} \mathrm{T}$.

Or le produit $\mathrm{M}v_0$ n'est autre chose que le volume de la molécule-gramme à zéro, quantité que nous savons être sensiblement constante pour tous les gaz et voisine de 22.270 centimètres cubes.

D'autre part, p_0 est la pression produite par une colonne de 76 centimètres de mercure, à la température de zéro, sur un centimètre carré de surface ; cette pression est égale à 1.033 grammes.

Donc $$\mathrm{M}pv = \frac{1033 \times 22.270}{273} \mathrm{T} = 84.267\ \mathrm{T}.$$

On tire de là $$\frac{\mathrm{M}pv}{\mathrm{T}} = 84.267 = \text{constante R}.$$

En résumé, si M désigne le poids moléculaire d'un gaz ou d'une vapeur, p sa pression, v le volume d'un gramme de substance, T sa température absolue, le rapport $\frac{\mathrm{M}pv}{\mathrm{T}}$ est constant et égal à 84.267, quel que soit le gaz ou la vapeur. Cette relation est une traduction mathématique de l'hypothèse d'Avogadro. — Il importe de faire remarquer qu'elle ne s'applique qu'aux gaz ou vapeurs envisagés à des distances suffisantes du point de liquéfaction.

Détermination des poids moléculaires par la mesure des densités gazeuzes.

Une substance étant donnée, il s'agit d'en déterminer la densité gazeuse D ; le chiffre trouvé multiplié par 28,8 fournira le poids moléculaire cherché.

Nous distinguerons deux cas, suivant que la substance est nettement gazeuse à la température ordinaire (gaz proprement dits), ou n'est pas gazeuse à la température ordinaire (liquides et solides), mais susceptible d'être réduite en vapeur sans altération.

Nous donnerons, en terminant, le principe de quelques méthodes basées sur des phénomènes spéciaux, très intéressantes au point de vue théorique, et qui, dans certains cas, peuvent rendre des services.

a. — Cas des gaz proprement dits.

On pèse sucessivement un ballon vide, plein d'air sec, et plein du gaz à étudier, en opérant dans les mêmes conditions de température et de pression. Si ces conditions ne sont pas remplies, on fait les corrections nécessaires. Le rapport $\frac{G}{g}$ du poids du gaz au poids du même volume d'air, dans des conditions identiques de température et de pression, est la densité cherchée.

Méthode de Regnault. — Quelque soin que l'on apporte dans les corrections, elles sont toujours plus ou moins incertaines. Dans le procédé de Regnault, qui est le plus précis, on opère dans des conditions expérimentales qui suppriment les causes d'erreur et rendent les corrections inutiles.

En voici le principe : on prend deux ballons aussi égaux que possible et faits avec le même verre, fermés par des robinets. Au moyen de masses additionnelles, également en verre, on

les égalise en poids et en volume. L'un des ballons sert de tare au second. Celui-ci est pesé successivement vide, plein de gaz à zéro, et plein d'air également à zéro. On note après chaque remplissage la pression extérieure, et on cherche par le calcul ce que serait le poids observé à la pression de 76 centimètres. On obtient ainsi, sans autres corrections, le poids du gaz et celui du même volume d'air à 0° et à la pression normale. Le rapport de ces deux poids donne la densité du gaz [1].

b. — Cas des corps non gazeux à la température ordinaire (vapeurs).

On connaît un certain nombre de méthodes de détermination des densités de vapeurs des corps liquides et solides ; elles sont plus ou moins précises et aussi plus ou moins rapides.

Toutes sont fondées sur l'application de la formule

$$D = \frac{G(1 + \alpha t) p_0}{0{,}001293\, pv}$$

qui donne la densité D d'une vapeur, quand on connaît le poids G d'un volume de vapeur v à la température t et à la pression p. Rappelons que, dans cette formule, p_0 représente la pression normale 76 centimètres.

Tantôt, on se donne d'avance G, on mesure v et p, et on calcule D à l'aide de la formule ci-dessus (méthodes de Gay-Lussac, d'Hofmann, de Victor Meyer). Tantôt, au contraire, on se donne d'avance v et p, on détermine G, et on calcule D à l'aide de la formule (méthode de Dumas).

La méthode la plus précise est celle de Dumas. Elle a l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'une notable quantité de substance ; son exécution est, de plus, assez longue ; on l'emploie pour faire des déterminations où l'on a besoin d'une grande exactitude.

La plus simple et la plus rapide, celle qui, tout en compor-

---

(1) Nous renvoyons, pour les détails, aux traités de physique.

tant une précision très suffisante pour permettre, en général, la fixation des poids moléculaires, exige le moins de substance, et qui se pratique couramment dans les laboratoires de chimie, est la méthode de Victor Meyer. Nous insisterons longuement sur cette dernière, nous bornant à mentionner les trois autres, auxquelles le chimiste dans son laboratoire n'a recours qu'exceptionnellement, et qui se trouvent d'ailleurs décrites dans tous les traités de physique élémentaire.

Quelle que soit, au reste, la méthode suivie, il est indispensable de chauffer la vapeur à une température supérieure au point d'ébullition de la substance ; les densités de vapeurs, en effet, ne deviennent en général sensiblement constantes que lorsqu'on les chauffe à environ 40° au-dessus du point d'ébullition. Au voisinage du point d'ébullition, la vapeur, étant trop près de l'état de saturation, n'est plus assimilable à un gaz, et n'obéit que très imparfaitement aux lois générales établies pour les gaz.

Méthode de Victor Meyer (¹). — Elle peut être désignée sous le nom de méthode par déplacement d'air. Voici le principe sur lequel elle repose.

Si dans un vase clos, rempli d'un gaz G, chauffé à une température quelconque, pourvu qu'elle soit notablement supérieure au point d'ébullition d'une substance vaporisable donnée, on laisse tomber une quantité de cette substance assez faible pour qu'elle puisse tout entière se transformer rapidement en vapeur sans se diffuser dans le gaz, les couches de gaz superposées se déplaceront de proche en proche, de telle sorte qu'une certaine quantité de ce dernier sera repoussée. Si on le recueille et si on mesure son volume à une température quelconque, par exemple à la température ordinaire, le volume

---

(¹) Victor Meyer, *Berichte*, *11*, 2253 ; *19*, 1862 ; Lothar Meyer, *Berichte*, *13*, 991 ; V. Meyer et Fond, *Berichte*, *18*, 1623 ; Piccard, *Berichte*, *13*, 1080 ; Mahlmann, *Berichte*, *18*, 1624 ; V. Meyer et Biltz, *Berichte*, *21*, 688 ; *14*, 1466 ; *Berichte*, *11*, 2255 ; *12*, 1112 ; *18*, 2809 ; *21*, 688 ; *12*, 2204 ; *15*, 541 ; *Zeit. phys. Chem.*, *1*, 153.

trouvé est celui qu'occuperait la vapeur à la même température.

Il est indispensable que le gaz soit sans action chimique sur la vapeur. C'est en général le cas de l'air ; c'est donc l'air qu'il est le plus commode d'employer, puisqu'il remplit naturellement toute enceinte donnée.

L'appareil est simple (fig. 1). C'est un gros tube thermométrique en verre, dont le réservoir A a 100 centimètres cubes de capacité environ ; la tige B est ouverte à son extrémité supérieure, qui peut être fermée par un bon bouchon ; elle porte une branche latérale de très faible calibre C, dont le rôle est de conduire l'air déplacé dans un tube ou éprouvette de 30 à 35 centimètres cubes, graduée en dixièmes de centimètre cube, et placée sur une cuve à eau. Le réservoir en entier et une bonne partie de la tige plongent dans un manchon de verre terminé inférieurement par un petit renflement arrondi O ; celui-ci contient un liquide dont le point d'ébullition dépasse d'au moins 30° celui de la substance étudiée, et dont les vapeurs, en s'élevant dans le manchon, vaporiseront rapidement la substance préalablement projetée dans le réservoir par l'extrémité supérieure de la tige D momentanément ouverte à cet effet. L'appareil est fixé au manchon par l'intermédiaire d'un bouchon de liège L, qui ne doit pas boucher hermétiquement.

Pour faire une détermination, on commence par sécher l'appareil intérieurement au moyen d'un courant d'air chaud, et on y introduit un peu de sable ou un peu d'amiante préalablement lavée et calcinée. On bouche D, on immerge l'extrémité de C dans l'eau de la cuve, mais sans la recouvrir encore de l'éprouvette graduée, qu'on maintiendra remplie d'eau et renversée sur la cuve. On porte à l'ébullition le liquide contenu en O, l'air de l'appareil se dilate, et des bulles de gaz apparaissent en *a*. On fait en sorte que les vapeurs du liquide bouillant arrivent jusque vers la partie moyenne du manchon. L'équilibre de température est atteint lorsque le dégagement gazeux s'est complètement arrêté. On voit alors le déplacement

de l'eau dans le tube latéral *c* cesser complètement. On place l'éprouvette remplie d'eau sur l'extrémité *a*, et l'appareil est prêt à fonctionner.

On enlève alors rapidement le bouchon en D, on laisse glisser par l'ouverture un poids connu de la substance contenue dans une petite ampoule, et on referme aussitôt l'orifice.

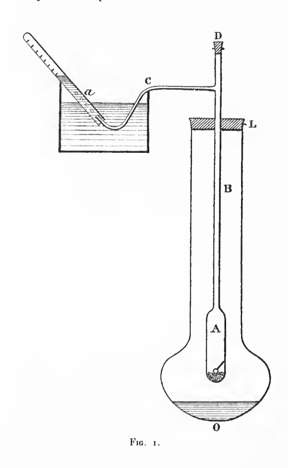


Fig. 1.

Grâce à la présence d'un peu d'amiante ou de sable sec en O, la chute de l'ampoule ne peut pas briser le fond du réservoir.

La substance se volatilise et chasse devant elle l'air qui se dégage en *a*. Au bout de 2 à 3 minutes, le dégagement cesse en général brusquement; l'opération est terminée.

On porte le tube gradué à gaz dans une éprouvette large et profonde, remplie d'eau, où on la laisse entièrement plongée pendant au moins un quart d'heure à côté d'un bon thermomètre. La soulevant ensuite avec une pince en bois, pour éviter l'échauffement et par suite la dilatation du gaz au contact de la main, on établit l'égalité de niveau de l'eau en dehors et en dedans du tube gradué, et on lit le volume. On note, au même moment, la température de l'eau t et la hauteur barométrique p.

Soit G le poids de la substance, qui ne doit pas dépasser en général 1 décigramme à 1 décigramme et demi [1]. Soit h la tension de la vapeur d'eau à t^0, v le volume d'air mesuré, p_0 la pression atmosphérique normale. La densité cherchée sera

$$D = \frac{G(1+\alpha t)p_0}{0{,}001293\,(p-h)\,v}.$$

Il est à remarquer que le résultat obtenu est indépendant de la température à laquelle la vapeur du corps se trouve portée; cette température n'entre pas en effet dans la formule.

Ce procédé simple et rapide donne des résultats très satisfaisants. Il répond bien surtout au but qu'on se propose en chimie, où les densités de vapeur servent principalement à établir les formules des corps, et où par conséquent une exactitude absolument rigoureuse n'est pas indispensable dans la connaissance de ces densités.

Voici maintenant quelques détails complémentaires:

1° La vapeur de la substance ne devra jamais remplir au plus que le tiers du réservoir A;

2° Si la substance est très volatile, il est indispensable de la peser dans une ampoule fermée. Dans ce cas, on casse la pointe de la partie effilée, et le tout est introduit aussitôt dans l'appareil;

3° On utilise habituellement comme liquide de chauffe, l'eau, l'aniline (185°), la naphtaline (218°), etc.

---

(1) On le prend, autant que possible, tel qu'il donne lieu à un déplacement d'air voisin de 20 centimètres cubes.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la densité de vapeur de substances à point d'ébullition élevé, on prend le manchon en fer, et on emploie comme liquide de chauffe la diphénylamine (310°), le mercure (350°), etc.

A ces températures élevées, il est indispensable de remplacer l'air du tube, dont l'oxygène brûlerait, en partie du moins, la substance volatilisée, par un gaz inerte, tel que l'azote.

Pour de plus hautes températures, on peut opérer avec un appareil en porcelaine, de même forme que celui en verre, et le disposer dans un four Perrot, qu'on alimente au besoin par de l'oxygène en guise d'air, et dont il est possible de maintenir la température suffisamment constante pendant toute la durée d'une opération.

M. Crafts [1], qui a eu l'occasion d'examiner de très près la méthode de V. Meyer, en a signalé plusieurs imperfections. Nous ne mentionnerons que la suivante, dont l'effet peut ne pas être négligeable dans certains cas. L'introduction de l'ampoule dans l'appareil entraîne de l'air froid qui, par sa dilatation ultérieure, change le volume de l'air du réservoir en dehors de l'intervention de la vapeur du corps.

Pour remédier à cette cause d'erreur, M. Crafts dispose au haut du tube un système à déclanchement, qui permet d'abord d'y introduire l'ampoule, et ensuite de la précipiter au fond du réservoir par un simple mouvement de bascule.

c. — *Méthodes fondées sur des principes divers.*

Les méthodes de Dumas, Gay-Lussac, Victor Meyer, etc..., ont un point commun : la pesée directe et effective de la substance.

Dès maintenant nous y ajouterons un procédé dans lequel on effectue également cette pesée, mais qui est basé sur des considérations d'un ordre tout différent, la distillation de deux liquides non miscibles.

---

[1] *Comptes rendus* (1876).

Nous indiquerons ensuite le principe de deux autres méthodes fondées l'une sur la diffusibilité des corps gazeux, et l'autre sur la mesure de la vitesse du son dans un espace qui en est rempli.

Distillation de deux liquides non miscibles. Son emploi pour la détermination du poids moléculaire de l'un d'eux (Méthode dite de Naumann) [1]. — Considérons un mélange de deux liquides non miscibles ou qui ne se dissolvent réciproquement que d'une façon insensible. Chaque liquide se comportera, à l'évaporation, comme s'il était seul, puisque les actions réciproques sont nulles. Comme, de plus, la tension d'une vapeur dans un gaz ou une autre vapeur est la même que celle qu'elle exercerait dans le vide à la même température, la pression totale des deux vapeurs sera simplement égale à la somme des tensions partielles des deux liquides supposés seuls, à la même température.

Si donc on distille deux liquides qui ne se mélangent pas, et que, pour fixer les idées, on effectue cette opération à la pression atmosphérique, le mélange distillera à une température inférieure au point d'ébullition du liquide le plus volatil, température pour laquelle la somme des pressions partielles des deux vapeurs est égale à la pression atmosphérique.

Quant à la quantité de chaque liquide passée à la distillation dans un temps donné, elle sera évidemment indépendante des proportions des liquides mis en présence, et, de plus, en raison directe de sa tension de vapeur actuelle et de sa densité de vapeur.

Soient G et G' les poids respectifs des vapeurs condensées, p et d, p' et d' les tensions et densités de vapeurs correspondantes. Nous aurons

$$\frac{G}{G'} = \frac{pd}{p'd'}.$$

---

[1] *Berichte* (1877), *10*, 1421, 1819, 2014, 2099. — Berthelot, *Comptes rendus* (1863), *57*, 430.

Comme on sait que les densités gazeuses sont proportionnelles aux poids moléculaires, nous pourrons substituer à cette relation la suivante, dans laquelle m et m' désignent les poids moléculaires des deux liquides

$$\frac{G}{G'}=\frac{pm}{p'm'}$$

et qui permettra de déterminer m ou m', quand on connaîtra les cinq autres quantités.

Or G et G' peuvent être déterminés directement.

De plus, si l'un des liquides mis en expérience est un corps courant, sa tension de vapeur à la température d'ébullition du mélange est connue et donnée par les tables de Regnault; en retranchant cette tension de la pression atmosphérique, on aura la tension de vapeur du deuxième liquide.

Enfin, si l'un des liquides est un corps de poids moléculaire connu, pour avoir le poids moléculaire m du second, il suffira de résoudre l'équation ci-dessus par rapport à m.

$$m=m'\frac{p'G}{pG'}.$$

Cette méthode est loin de présenter le degré d'exactitude des précédentes. Une des raisons de ce défaut de précision est dans ce fait que, si peu que deux liquides soient miscibles, leur insolubilité réciproque n'est jamais absolue. Or — c'est là un point sur lequel nous aurons l'occasion d'insister longuement au cours de ce travail (voir *Tonométrie*) — les tensions de vapeurs des dissolutions sont toujours inférieures à celles des dissolvants purs, lorsque le corps dissous bout beaucoup plus haut que le dissolvant. — De même, il n'est pas tout à fait exact de dire que deux vapeurs, n'agissant pas chimiquement l'une sur l'autre, exercent chacune la même pression que dans le vide; on admet dans la pratique ce fait, mais ce n'est qu'une approximation.

Il ne faut donc pas s'étonner que la méthode ne soit pas précise.

Disons toutefois que, si le résultat ainsi obtenu n'est qu'approché, il permettrait, en général, quand on connaît la composition centésimale d'un corps, de choisir entre plusieurs multiples le véritable poids moléculaire. La méthode de Naumann est néanmoins à peu près inusitée.

Méthode fondée sur la diffusion des corps gazeux [1]. — Il résulte des recherches effectuées par Graham, Bunsen, et quelques autres savants, que les vitesses de diffusion ou écoulement des gaz à travers une ouverture en mince paroi sont, sous la même pression, en raison inverse des racines carrées des densités des gaz sur lesquels on opère. Soient u et u' les vitesses de diffusion de deux gaz à travers le même orifice, d et d' leurs densités, on a $\frac{u}{u'}=\sqrt{\frac{d'}{d}}$. On peut donc, du rapport des vitesses de diffusion de deux gaz, déduire le rapport des racines carrées de leurs densités ; si la densité de l'un d'eux est connue, on aura celle de l'autre.

Cette méthode, dont nous ne faisons que donner le principe, a permis à M. Soret de déterminer la densité de l'ozone, par suite son poids moléculaire.

Le rapport 0,8382 des vitesses de diffusion du chlore et de l'ozone, la densité du chlore étant 2,44, conduit pour la densité de l'ozone à un chiffre très voisin de 1,658, qui est le chiffre exigé par le poids moléculaire 48 correspondant à la formule O^3. Le rapport des vitesses de diffusion de l'acide carbonique et de l'ozone est 0,2708, nombre qui conduit à la même valeur 1,658 pour la densité de l'ozone.

Méthode fondée sur la mesure de la vitesse du son dans le gaz ou la vapeur considérée. — On démontre en physique que la vitesse de propagation du son dans un gaz est donnée par la relation suivante :

$$u=\sqrt{\frac{p}{d}k},$$

[1] *Annal. chem. Pham.* (1850), *16*, 138. — *Annal. chem. Phys.* (1875), *155*, 321 et 443. — *Gazom. method.* (1877), 267 et 184. *Zeit. f. anal. chem.* (1877), *16*, 76. — *Berichte Wien. Akad.* (1877), 263.

u vitesse du son dans le gaz.

p pression à laquelle se trouve le gaz.

d sa densité ou masse de l'unité de volume.

k rapport $\frac{C}{c}$ de sa chaleur spécifique à pression constante à sa chaleur spécifique à volume constant.

Sous la même pression et à la même température, la vitesse du son dans un autre gaz sera de même

$$u' = \sqrt{\frac{p}{d'} k'} .$$

Si nous combinons les deux équations, il vient :

$$\frac{u^2}{u'^2} = \frac{d'}{d} \frac{k}{k'}$$

L'expérience montre que, le plus souvent k et k' ont une valeur voisine de 1,41 [1], si les deux gaz sont pris à une température suffisamment éloignée de leur point de liquéfaction ; si donc on pose $\frac{k}{k'} = 1$, nous avons :

$$\frac{u^2}{u'^2} = \frac{d'}{d} .$$

Le rapport des densités de deux gaz est ainsi égal au rapport inverse des carrés des vitesses du son dans les deux gaz mesurées à la même pression et à la même température.

Il suffit donc, pour avoir la densité d'un gaz, de comparer, par l'une quelconque des méthodes en usage, la vitesse du son dans ce gaz avec la vitesse dans un autre gaz de densité

---

[1] On sait que, pour les gaz dont la molécule est formée d'un seul atome, tels que le mercure et l'argon, le rapport $\frac{C}{c}$ de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant est plus élevé et toujours très voisin de 1,67. Dans ce cas, en effet, aucune transformation interne ne se produisant dans la molécule, la chaleur fournie à volume constant est dépensée tout entière pour élever la température.

connue, les deux mesures étant faites à la même température et à la même pression ; on a alors $d = \frac{u'^2 d'}{u^2}$.

Cette méthode de détermination des densités des gaz a été appliquée par différents expérimentateurs, notamment par Heinrich Goldschmidt, Yeakman, Bender, Kundt [1]. Elle a été employée également pour la mesure des densités de vapeurs des corps non gazeux à la température ordinaire. Si les résultats auxquels elle conduit ne sont pas en général très exacts, c'est que le rapport $\frac{C}{c}$ pour les différents gaz n'est pas en réalité constant, et qu'il peut y avoir des écarts plus ou moins considérables.

Densités limites. — Les différentes méthodes que nous venons de décrire, et qui permettent de déterminer le poids moléculaire d'après la densité gazeuse, ne donnent qu'une valeur approchée du poids moléculaire. L'approximation est d'ailleurs suffisante, et le nombre trouvé sera en général très voisin de l'une des valeurs du poids moléculaire qui soient compatibles avec la composition centésimale de la substance. C'est cette valeur que l'on adoptera pour poids moléculaire.

Si le nombre expérimental trouvé pour le poids moléculaire n'est qu'approché, même en réduisant les erreurs d'expérience au minimum, c'est parce que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ne sont que des lois approchées ; par conséquent la loi d'Avogadro ne peut être qu'une loi approchée.

Est-il possible néanmoins de déterminer exactement le poids moléculaire ? Regnault a fait observer que les écarts que présentent les gaz par rapport à la loi de Mariotte diminuent avec la pression, et que la loi tend à se vérifier exactement

---

[1] *Berichte*, *1880*, 13, 768. — *J. Pharm. Trans.* (1885) [3], *15*, 1069. — *Berichte* (1873), *6*, 665. — *Annal. phys. chem.* (1866), *127*, 497 ; *Ibid.*, *135*, 337 et 525.

sous des pressions très faibles. Il a remarqué de même que le coefficient de dilatation des gaz se rapproche de plus en plus, à mesure que la pression diminue, d'une valeur commune à tous les gaz et égale $\frac{1}{273}$; en sorte que la loi de Gay-Lussac paraît être également une loi limite vraie pour de très faibles pressions. Par conséquent, la loi d'Avogadro, d'après laquelle volumes égaux de tous les gaz renferment le même nombre de molécules, est une loi limite, qui se vérifierait rigoureusement pour des pressions infiniment petites ; les poids moléculaires des gaz sont donc exactement proportionnels à leurs *densités limites*.

Nous conclurons de là qu'on obtiendrait l'échelle théorique des poids moléculaires en prenant les densités gazeuses sous de très faibles pressions ; en pratique, la précision des résultats ne serait limitée que par celle des pesées effectuées, les erreurs d'expérience augmentant à mesure que le poids de la substance employée tendrait vers zéro [1].

III. — Anomalies.

Rappelons que le poids moléculaire d'un corps gazeux est égal au produit de sa densité par le chiffre constant 28,8. Rappelons également que cette règle a été établie en admettant l'hypothèse d'Avogadro, d'après laquelle volumes égaux des différents gaz ou vapeurs renferment, à la même température et à la même pression, le même nombre de molécules.

Si la règle est exacte, les densités de vapeurs trouvées doivent donner des poids moléculaires rationnels, compatibles avec les résultats de l'analyse. En d'autres termes, le poids

---

[1] Dans cet ordre d'idées, M. Daniel Berthelot a montré récemment que les poids moléculaires des gaz peuvent être évalués très exactement, si l'on connaît la compressibilité des gaz au voisinage de la pression atmosphérique, et leur densité sous cette même pression. (*Comptes rendus*, 1898.)

moléculaire obtenu ne doit jamais correspondre qu'à une formule comportant un nombre entier d'atomes (1); le contraire serait en effet absurde.

Pour citer un exemple, considérons le chlorure d'éthyle, qui renferme pour 100 parties 37,20 p. de carbone, 7,75 p. d'hydrogène, et 55,05 p. de chlore. Divisant chacun de ces chiffres par le poids atomique correspondant (12 — 1 — 35,5), nous obtenons des nombres qui sont entre eux comme 2 — 5 — 1. Donc, la molécule devant renfermer aumoins 1 atome de chlore, le poids moléculaire ne pourra être que $12 \times 2 + 5 + 35,5 = 64,5$, ou un multiple de 64,5; et la formule du chlorure d'éthyle sera C^2H^5Cl ou un multiple de C^2H^5Cl.

Déterminons maintenant sa densité de vapeur, et calculons le poids moléculaire. Si la règle d'Avogadro est rationnelle, la formule à laquelle on arrivera devra être ou égale à C^2H^5Cl, ou un multiple de cette formule.

L'expérience a montré que, sauf quelques exceptions qui ne sont qu'apparentes, l'hypothèse d'Avogadro ne conduit jamais à des résultats contradictoires avec ceux qui sont imposés par l'analyse élémentaire.

Densités de vapeurs anormales.

Examinons le cas des substances pour lesquelles la règle d'Avogadro paraît en défaut.

Lorsque le poids moléculaire déduit de la densité gazeuse est incompatible avec la composition élémentaire de la substance, en d'autres termes lorsque la règle d'Avogadro conduit à un résultat inadmissible, deux cas peuvent se présenter ; les densités sont trop fortes ou elles sont trop faibles.

a) *Densités de vapeurs trop fortes.* — Nous rappellerons que les densités de vapeurs doivent toujours être prises à une

(1) Pour trouver le poids atomique d'un élément, on détermine le poids moléculaire et la composition d'un grand nombre de corps renfermant cet élément, et on les compare ; la plus petite quantité de cet élément qui entre dans les combinaisons est son poids atomique.

distance d'au moins 30° du point d'ébullition de la substance. Au-dessus de cette température, en effet, les nombres obtenus sont, en général, sensiblement constants ; plus près de l'état de saturation au contraire, les vapeurs obéissant mal aux lois générales des gaz, les nombres obtenus sont variables et croissent à mesure qu'on se rapproche du point d'ébullition.

Pour certaines substances, la densité de vapeur ne se montre invariable qu'à des températures beaucoup plus élevées que le point d'ébullition.

A 250° la densité de vapeur de l'acide acétique (¹) est normale et égale à 2,08 ; elle est de 2,75 à 150°, de 2,30 à 190°, de 2,17 à 219° (point d'ébullition 118°).

On trouve des résultats analogues pour quelques autres corps (acide formique, acide butyrique, peroxyde d'azote, etc. (²).

La raison de ces anomalies est dans la particularité que présentent ces divers corps de posséder des molécules dites associantes, c'est-à-dire ayant une tendance à s'agglomérer en molécules physiques ou groupes polymoléculaires. L'action de la chaleur détruit ces associations, qui n'existent plus au-dessus d'une certaine température, variable d'ailleurs pour chaque corps, et à partir de laquelle la densité de vapeur observée est constante et donne un poids moléculaire rationnel.

C'est à l'existence simultanée de molécules de grandeur inégale dans une même vapeur, qu'est due l'incompatibilité du poids moléculaire déduit de la densité observée avec la composition centésimale de la substance.

— Le cas du peroxyde d'azote est particulièrement intéressant. Le peroxyde d'azote ou hypoazotide (³) peut exister en cristaux transparents, fusibles à —9°, ou sous forme d'un liquide jaune rougeâtre, qui brunit jusqu'à son point d'ébulli-

---

(¹) Cahours, *Comptes rendus* (1845), *20*, 51 ; *Annal. phys. chim.* (1884), *65*, 422.

(²) Bineau, *Annal. chem. pharm.* (1846), *60*, 157.

(³) Deville et Troost, *Comptes rendus* (1867), *64*, 237. — Mitscherlich, *Annal. chim. phys.* (1833), *29*, 220. — Naumann, *Berichte* (1878), *11*, 2045.

tion situé à $+22^{\circ}$. Sa vapeur, d'abord jaune, rougit et se fonce de plus en plus à mesure que la température s'élève. En même temps sa densité va sans cesse en décroissant : de 2,65 à 27°, elle est de 1,58 à 154°, et reste constante à partir de cette température. On explique ces faits en admettant que le peroxyde d'azote a pour formule AzO^2 au-delà de 150°, et Az^2O^4 dans le voisinage de son point d'ébullition, où la molécule serait ainsi deux fois plus lourde. A une température quelconque inférieure à 150°, la vapeur de peroxyde d'azote serait un mélange de gaz AzO^2 rouge brun et de vapeur Az^2O^4 incolore. Cette explication a été pleinement confirmée par Salet, qui a mesuré l'intensité de coloration de la vapeur d'hypoazotide à diverses températures, et en a déduit la densité, qui s'est toujours montrée identique à la densité trouvée expérimentalement par détermination directe [1].

b) — *Densités de vapeurs trop faibles.* — Tout comme l'association moléculaire dans le cas des densités gazeuses trop fortes, le phénomène inverse ou dissociation nous permettra d'expliquer les anomalies dans un sens contraire.

La densité de la vapeur d'iode change avec la température, et ces variations, étudiées par M. V. et C. Meyer, par MM. Crafts et Meier, et par quelques autres savants, sont très remarquables. Jusqu'à 445°, la densité est 8,8, le poids moléculaire 254, et la formule I^2. Si l'on élève la température, la densité diminue de plus en plus, et à environ 1500° sous de basses pressions, on trouve la valeur 4,6, qui correspond approximativement à la formule monoatomique I. On observe en même temps une décoloration progressive de la vapeur d'iode, laquelle de violette devient incolore aux très hautes températures. Nous pouvons donc admettre que la molécule d'iode, diato-

---

[1] *Comptes rendus* (1868), *67*, 488 ; *Bull. Soc. chim.* (2), *11*, 479. Il convient d'ajouter, au surplus, que le dédoublement des molécules doubles Az^2O^4 en molécules simples AzO^2 se traduit par une absorption de chaleur, qui conduit à des valeurs apparentes énormes pour la chaleur spécifique de la vapeur à pression constante (Berthelot et Ogier).

mique aux basses températures, se dissocie sous l'influence de la chaleur et se confond avec l'atome aux températures élevées ([1]).

Des particularités analogues, moins nettes toutefois, ont été observées pour le brome et le chlore.

— Examinons le cas du chlorydrate d'ammoniaque, qui donna lieu, vers 1860, à une discussion restée célèbre entre les savants les plus éminents de l'époque, et aboutit finalement à une confirmation de l'hypothèse d'Avogadro.

La formule minima du chlorhydrate d'ammoniaque, étant donnée la composition centésimale de ce corps, est AzH^4Cl, d'où le poids moléculaire 53, et la densité gazeuse théorique 1,85. En réalité, la densité n'est que 1,01, chiffre légèrement supérieur à la moitié de 1,85. Si l'on en déduit le poids moléculaire, on trouve $1,01 \times 28,8 = 31,8$ qui correspondrait approximativement à formule impossible $\frac{1}{2}$ AzH^4Cl. Dans la vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque, il y aurait donc deux fois moins de molécules, à volume égal, que dans celle des autres corps; la molécule de chlorhydrate d'ammoniaque occuperait 4 volumes et non pas 2 volumes, et l'hypothèse d'Avogadro serait contredite par les faits. — Cette contradiction n'est qu'apparente. La vapeur de chlorhydrate d'ammoniaque n'est en réalité qu'un mélange de gaz ammoniac et de gaz chlorhydrique. Pébal le prouva en montrant que, si l'on fait diffuser cette vapeur au travers d'un tampon d'amiante, l'ammoniac plus léger passe le premier, tandis que l'acide chlorhydrique plus dense ne passe qu'en second lieu; de plus, la vapeur au delà du tampon prend bientôt une réaction alcaline au tournesol, tandis qu'elle devient acide en deçà.

Le chlorhydrate d'ammoniaque, à sa température de volatilisation, est donc disssocié, du moins en partie. — Quand on fait arriver, comme le fit Deville, du gaz ammoniac et de l'acide chlorhydrique dans une enceinte chauffée à 350°, on observe

---

([1]) *Berichte*, *11*, 2258 ; *13*, 394, 1010, 1103 ; *13*, 851 ; *Comptes rendus* (1880), *90*, 690.

à la vérité un dégagement de chaleur, mais ce dégagement ne correspond qu'à une faible proportion des gaz en présence. D'ailleurs, en calculant, d'après la densité 1,01 à 350°, la composition du mélange gazeux, Lieben trouva qu'à cette température le chlorhydrate d'ammoniaque était formé de 15 pour 100 de sel volatilisé sans décomposition, et de 85 pour 100 de sel complètement dissocié en gaz ammoniac et gaz chlorhydrique. — Une dernière preuve de la dissociation du sel ammoniac est due à Marignac, qui a trouvé sa chaleur de volatilisation infiniment plus considérable que celle de la plupart des autres corps volatils. Il est logique d'admettre qu'une grande partie de cette chaleur est employée à décomposer le sel; et, de fait, M. Hortsmann a montré que cette chaleur de volatilisation se confond sensiblement avec celle que dégage la combinaison des deux gaz: dans la volatilisation du sel ammoniac, la chaleur fournie n'est donc dépensée qu'en partie à le résoudre en vapeur; presque toute est employée à sa dissociation (1).

— Un exemple encore plus frappant de ces phénomènes de dissociation nous est offert par le bromhydrate d'amylène. La densité de vapeur de ce corps est normale à une température supérieure de 40° à 50° au point d'ébullition; elle est constante entre 150° et 180°, puis elle diminue progressivement à mesure que la température s'élève; et à 360°, elle a diminué de la moitié de sa valeur normale. A ce moment, le bromhydrate d'amylène est entièrement dissocié en acide bromhydrique et amylène; ceux-ci se recombinent par le refroidissement, mais non entièrement; car on retrouve de l'acide bromhydrique et de l'amylène libres, témoins incontestables de la dissociation (2).

---

(1) *Annal. chim. phys.* (1833), *29*, 493; *Comptes rendus* (1863), *56*, 491; *Annal. chim. pharm.* (1862), *123*, 199; *Bull. Soc. chim.* (2), 1865, *3*, 90; *Ann. chem. pharm.* (1863), *127*, 113; *Comptes rendus*, 1863, *56*, 1237; *Comptes rendus* (1864), *59*, 1057; *Comptes rendus* (1863), *56*, 891.

(2) *Comptes rendus*, *60*, 728; *Annal. chem. pharm.*, *129*, 368; *135*, 314; *140*, 177.

Nous pourrions citer encore d'autres exemples d'anomalies dans les densités de vapeurs (perchlorure de phosphore, hydrate de chloral, sulfhydrate d'ammoniaque, acide sulfurique, carbonate d'ammoniaque, chlorure mercureux, etc...). Dans tous les cas la preuve de la dissociation a été également faite.

IV. — Résultats généraux.

Il résulte de ce qui précède que la règle d'Avogadro, base de notre système de détermination des poids moléculaires, n'est jamais en défaut. Bien plus, les exceptions qu'elle présente, loin de l'infirmer, lui donnent une force nouvelle; car c'est précisément parce que les molécules, quelles qu'elles soient, fonctionnent normalement vis-à-vis de la règle d'Avogadro, qu'on rencontre chez certains corps des anomalies dans leurs densités gazeuses.

Voici quelques résultats relatifs à un certain nombre de corps simples et composés considérés à l'état gazeux.

Métalloïdes. — L'argon et l'hélium ont des molécules formées d'un seul atome (M. Ramsay) (1).

La molécule d'ozone est formée de trois atomes d'oxygène (2). Elle n'est pas stable, et devient O^2 (oxygène ordinaire) sous l'influence de la chaleur.

La plupart des autres métalloïdes ont des molécules biatomiques. — La molécule de soufre, toutefois, n'est biatomique qu'à la température de 800°; à 500° elle est hexatomique; entre ces deux températures, la densité de vapeur varie constamment (3). — La molécule d'iode devient monoatomique à 1500° sous de basses pressions (4).

(1) *Chem. Soc.*, *67-68*, 684.

(2) Andrews et Tait, *Philos. Trans.* (1860), *150*, 113. — Soret, *Comptes rendus* (1863), *57*, 604 ; *61*, 941 ; *64*, 904.

(3) Dumas, *Annal. chim. phys.* (2), *1832*, *50*, 172. — Deville et Troost, *Annal. phys. chim.* (3). 1860, *58*, 257 ; *Annal. phys. chim.*, 1860, *59*, 456.

(4) *Berichte*, *11*, 2258 ; *13*, 394, 1010, 1103 ; *13*, 851 ; *Comptes rendus* (1880), *90*, 690.

Seuls le phosphore et l'arsenic ont des molécules formées de 4 atomes [1]. Toutefois, la densité de vapeur du phosphore à 1700° n'est plus, au lieu de 4,35, que de 3,15; la vapeur à cette température est donc formée en partie de molécules moins condensées que les molécules P^4 [2]. — De même, d'après des expériences récentes, la densité de vapeur de l'arsenic diminuerait aux températures élevées, et sa molécule à 1700° serait As^2, et non As^4 comme aux basses températures [3].

Métaux. — Un petit nombre seulement ont pu être étudiés, vu leur faible volatilité.

Dans le cas du mercure, du cadmium et du zinc, la molécule est nettement monoatomique [4]; on a trouvé le même résultat, avec moins d'exactitude toutefois, pour le potassium et le sodium [5].

La molécule de thallium est biatomique entre 1600° et 1700° [6].

Corps composés. — La molécule d'anhydride arsénieux est As^4O^6 jusqu'à 800°; sa densité de vapeur diminue graduellement à partir de cette température, et à 1,800°, le poids moléculaire répond à la formule As^2O^3 [7]. — La densité de vapeur de l'anhydride phosphoreux, prise à 180°, conduit pour ce corps à la formule P^4O^6.

Le chlorure ferrique correspond sensiblement, à 440°, à la formule Fe^2Cl^6. Sa densité de vapeur diminue à mesure que s'élève la température, et, entre 750° et 1,050°, elle est cons-

---

(1) Dumas, *Annal. chim. phys.* [2] (1832), *49*, 210. — Deville et Troost, *Comptes rendus* (1858), *46*, 239; (1863), *56*, 891. — Mitscherlich. *Annal. phys. chim.* (1833), *29*, 493.

(2) Biltz et V. Meyer, *Zeit. physik. chem.*, *4*, 259.

(3) Heinrich Biltz, *Zeit. f. physik. chem.*, *19*, 385.

(4) Dumas, *Comptes rendus* (1826). — Kundt et Warbung, *Berichte* (1875), *8*, 945; *Annal. chim. phys.* (1876), *157*, 353. — Mensching et V. Meyer, *Berichte*, *19*, 3295.

(5) V. Meyer. *Zeit. physik. chem.*, *4*, 267 (1889).

(6) Heinrich Biltz. *Zeit. f. physik. chem.*, *19*, 385.

(7) Heinrich Biltz, *loc. cit.*

tante, et conduit à la formule simple $FeCl^3$. A des températures encore plus élevées, le chlorure ferrique subit une décomposition partielle en chlorure ferreux $FeCl^2$ et chlore Cl [1].

De même, d'après les recherches de MM. Deville et Troost, et de MM. Friedel et Crafts, le chlorure, le bromure et l'iodure d'aluminium correspondent jusqu'à 440° aux formules Al^2Cl^6, Al^2Br^6, Al^2I^6. MM. Nilson et Peterson, en étudiant spécialement le chlorure d'aluminium, ont montré que sa densité de vapeur diminuait à partir de la température de 440°, et qu'à 760°, la molécule devenait $AlCl^3$ [2].

Le peroxyde d'azote [3] a pour formule AzO^2 au-dessus de 150°; au-dessous de cette température, il est formé en partie de molécules géminées $(AzO^2)^2$ (associées 2 par 2).

— L'ensemble de ces résultats montre que l'action de la chaleur tend à simplifier de plus en plus les molécules. Il est probable qu'à de très hautes températures, toute combinaison serait impossible; on n'aurait plus en présence que les éléments sous la forme *atomique*, et la matière serait constituée par les atomes à l'état de liberté absolue. Sans doute même nos atomes ne sont-ils pas la limite extrême de la divisibilité de la matière, dont ils représenteraient un état de condensation plus ou moins avancé... ??

Remarque. — Il est évident que le poids moléculaire d'un gaz peut toujours être déterminé par la mesure de sa densité. S'il est, à la température ordinaire, trop près de son point de liquéfaction, on fera l'expérience à une température qui soit assez élevée au-dessus de ce point.

Dans le cas des corps liquides ou solides, comme on est

---

(1) Deville et Troost, *Comptes rendus* (1857), *45*, 821. — Friedel et Crafts, *Comptes rendus* (1888), *301*. — Grunwald et V. Meyer, *Berichte*, *21*, 687.

(2) *Comptes rendus* (1857), *45*, 821; *Annal. chim. phys.* (1860), *58*, 257; *Comptes rendus* (1888), *106*, 1764; *Zeit. phys. chem.* (1887), *1*, 459; *Comptes rendus* (1858), *46*, 239.

(3) *Bull. Soc. chim.* (2), *11*, 479.

obligé de les chauffer plus ou moins fortement pour les réduire en vapeur, il faut, avant toutes choses, s'assurer que la substance n'est pas décomposable à sa température de vaporisation, ni même, pour les raisons que l'on connaît, 30° à 40° plus haut. Le cas échéant, la méthode cesse d'être applicable, à moins que la vaporisation sans décomposition ne soit possible sous une autre pression.

— Dans tout ce qui précède, on s'est servi uniquement, pour déterminer les poids moléculaires, des densités gazeuses. On peut utiliser encore la chaleur absorbée par les corps lorsqu'ils se réduisent en vapeur. L'exposé succinct de cette méthode terminera l'étude de l'état gazeux.

Détermination des poids moléculaires à l'aide des chaleurs latentes de vaporisation.

Il existe une relation simple, qui a été établie empiriquement, entre le poids moléculaire d'une substance, sa chaleur latente de vaporisation, et sa température d'ébullition absolue sous la pression atmosphérique. Elle est connue sous le nom de loi de Trouton.

Loi de Trouton (¹). — Soit M le poids moléculaire d'un corps, L sa chaleur latente de vaporisation, T sa température d'ébullition absolue (comptée à partir du zéro absolu — 273°) sous la pression normale. D'après Trouton on a :

$$\frac{ML}{T} = K \text{ (constante).}$$

En réalité le quotient $\frac{ML}{T}$ est variable ; il oscille entre les limites 19,8 et 26,5. Mais il est constant, à 1/100° près, pour un groupe de substances déterminé. Voici les principales constantes (²) :

(¹) *Philosophical Magazine* (5), *18*, 54 (1884).

(²) Schiff *Ann., d. chem. und Pharm.*, *234*, 338 (1886). — Louguinine, *Comptes rendus*, *119*, p. 601 et 645 ; *121*, p. 556.

	$\frac{ML}{T}$
Eau.	25,86
Hydrocarbures saturés (gras ou aromatiques). .	20,15
Alcools saturés gras.	26,34
Acétones grasses.	20,82
Ethers sels d'acides gras et d'alcools gras.. . .	20,75
Ethers carboniques d'alcools gras.	21,65

Pour l'acide formique, le quotient $\frac{ML}{T}$ est égal à 12,82 et pour l'acide acétique à 13,03. Mais ces nombres se rapportent à une vapeur qui est en partie formée de molécules condensées deux à deux. En tenant compte de la chaleur absorbée dans la transformation de la vapeur d'acide acétique en gaz normal, on trouve la valeur 25,9 pour le quotient $\frac{ML}{T}$; la même correction doit s'appliquer à l'acide formique [1].

Les faits qui précèdent permettront d'évaluer en général les chaleurs latentes de vaporisation, en fonction du poids moléculaire et de la température d'ébullition. Réciproquement ils pourront être utilisés pour la détermination des poids moléculaires. En effet, de la relation $\frac{ML}{T} = K$

on tire :
$$M = K\frac{T}{L}.$$

Si la constante K est connue, il suffira de mesurer, pour le corps qu'on étudie, la température d'ébullition et la chaleur latente de vaporisation. Dans le cas contraire, on fixera la valeur de la constante en faisant une expérience préalable sur une substance de poids moléculaire connu, et appartenant au même groupe chimique que le corps considéré [2].

---

[1] Louguinine, *Comptes rendus*, *119*, p. 645. — Berthelot et Ogier, *Annal. chim. phys.* (5), *23* ; *30*, p. 406.

[2] M. G. Darzens a montré que la loi de Trouton pouvait se déduire de la théorie des fluides de M. Van der Waals (*Comptes rendus*, *124*, p. 612).

CHAPITRE II

ÉTAT DISSOUS

On peut déterminer le poids moléculaire des corps en solution :

1° En mesurant la pression osmotique ;

2° En comparant le point de congélation de la dissolution avec celui du dissolvant pur ; cette étude a reçu le nom de *cryoscopie* ;

3° En comparant la tension de vapeur de la dissolution avec celle du dissolvant pur ; cette étude est connue sous le nom de *tonométrie,* qui comprend comme cas particulier *l'ébullioscopie* ;

4° En employant simultanément deux liquides.

La première méthode n'est applicable qu'aux dissolutions aqueuses de certaines substances ; elle est toujours difficile à mettre en pratique, et manque encore d'exactitude. Nous en parlerons surtout au point de vue théorique, à cause des relations étroites qui, conformément aux théories physico-chimiques ayant cours aujourd'hui, lient la pression osmotique d'une dissolution à son point de congélation et à sa tension de vapeur.

Les deux suivantes, et principalement la méthode cryoscopique, sont d'un usage quotidien dans les laboratoires de chimie. Nous les exposerons avec tous les développements que comporte leur importance chaque jour grandissante ; nous montrerons ensuite le lien théorique qui rattache entre-elles les trois premières méthodes.

Quant à la quatrième, bien qu'elle semble donner des résultats satisfaisants, elle n'est pas encore rentrée dans la pratique ; son exécution est d'ailleurs délicate, et elle est moins sûre et moins exacte que les deux méthodes précédentes ; nous nous contenterons d'en indiquer le principe.

I. — PRESSION OSMOTIQUE

Considérons une solution étendue, par exemple une solution de sucre dans l'eau. Les molécules de sucre, séparées les unes des autres par un grand nombre de molécules d'eau, sont situées à des distances relativement grandes, tout comme le sont les molécules dans un gaz. Envisagés à ce point de vue, les gaz et les solutions présentent une certaine analogie, et il n'y a qu'une différence de milieu. Chez les gaz, les molécules se meuvent dans l'éther qui les entoure de tous côtés ; dans les solutions, elles se meuvent à travers le dissolvant au sein duquel elles sont disséminées.

Tel est le rapprochement entre les gaz et les solutions qui fut fait dès l'année 1870 par M. Rosenstiehl [1]. S'il est fondé, on doit rencontrer chez les uns quelques caractères importants appartenant aux autres.

Une propriété essentielle des gaz est leur force élastique, dont l'effet se fait sentir sur les parois des vases qui les contiennent. En est-il de même pour les solutions ? Un corps dissous exerce-t-il une pression quelconque sur les parois des récipients renfermant la solution ?

Au premier abord, rien ne justifie cette supposition. On peut cependant mettre en évidence, dans les solutions, l'existence d'une certaine pression qui se trouve masquée dans les conditions ordinaires, et qui a reçu le nom de *pression osmotique*

(1) Rosenstiehl, *Comptes rendus*, 70, 617.

(Pfeffer). Les expériences suivantes vont nous permettre de le montrer.

Lorsqu'on plonge dans un vase A plein d'eau un second vase B (fig. 2) contenant une dissolution saline, du sel marin par exemple, et dont la paroi inférieure est constituée par une feuille de parchemin, un double courant osmotique s'établit du vase A vers le vase B, et réciproquement; l'eau du vase A devient salée aux dépens du sel contenu en B. Si la membrane du vase B est telle qu'elle ne laisse passer au travers de ses interstices que l'eau seule, s'opposant ainsi au passage des molécules salines, l'eau du vase A restera de l'eau pure.

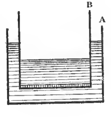


Fig. 2.

On peut préparer, avec beaucoup de difficulté toutefois, de semblables parois, qui, n'étant perméables qu'aux dissolvants, se comportent comme de véritables filtres parfaits vis-à-vis des corps dissous. On leur a donné le nom de parois *semi-perméables*. Pfeffer [1] prend un vase poreux de pile. Après l'avoir préalablement imbibé d'eau pour chasser l'air, il le remplit avec une solution de ferrocyanure de potassium et l'immerge ensuite dans une solution de sulfate de cuivre. Les deux sels traversent en sens inverse la paroi poreuse, et se rencontrent à peu près à mi-épaisseur, pour former une couche plus ou moins épaisse et continue de ferrocyanure de cuivre. Cette couche, très solide puisqu'elle est insérée dans la porcelaine, est semi-perméable. Le vase devra être lavé longtemps à l'eau pure pour éliminer les sels solubles.

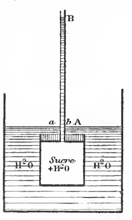


Fig. 3.

Si l'on remplit d'une solution de sucre de canne un vase

[1] *Osmotische Untersuchungen* (Leipsick, 1877).

vase ainsi préparé et muni d'un tube vertical (fig. 3), et qu'on le plonge dans de l'eau pure, de façon que les deux liquides aient leurs niveaux sur un même plan horizontal *ab*, on constate que le volume du liquide sucré augmente, par suite du passage de l'eau du vase extérieur dans le vase intérieur, et que le niveau du liquide dans le tube AB s'élève jusqu'à une hauteur déterminée.

On peut s'opposer à l'augmentation du volume de la solution. Il suffit d'appliquer à la surface du liquide du tube en *ab* un piston mobile, sur lequel on exercera une pression exactement suffisante de haut en bas ; c'est cette pression que nous appellerons *pression osmotique*. Si la pression qu'on exerce sur le piston est inférieure à la pression osmotique, le piston montera à une certaine hauteur ; si, au contraire, elle lui est supérieure, le piston descendra plus ou moins, et de l'eau passera du vase intérieur dans le vase extérieur.

Pratiquement, on peut mesurer la pression osmotique en fixant au bouchon qui ferme le vase un tube à robinet, qu'on peut mettre en communication avec un manomètre. La pression croît progressivement, et atteint au bout d'un certain temps une valeur maxima.

Loi de Mariotte appliquée aux dissolutions étendues. — En expérimentant avec ses vases, Pfeffer [1] a trouvé que les pressions osmotiques des solutions aqueuses de sucre, prises à la même température, mais à divers degrés de concentration, étaient proportionnelles à la concentration. Voici quelques chiffres obtenus à une température comprise entre 13 et 16°. Les pressions sont évalués en centimètres de mercure.

CONCENTRATION c	PRESSION p	RAPPORT $\frac{p}{c}$
1 o/o	53,5	53,5
2 o/o	101,6	50,8
2,74 o/o	151,8	55,4
4 o/o	208,2	52,1
6 o/o	307,5	51,3

[1] *Osmotische Untersuchungen* (Leipsick (1877), 114 et 115).

— M. de Vries est arrivé à des conclusions analogues en remplaçant les vases à paroi semi-perméables, difficiles à construire, par certaines cellules végétales, telles que celles de *Tradescantia discolor*, de *Begonia*, ou de *Curcuma rubicaulis* (1).

Les cellules de la nervure moyenne de la face inférieure de la feuille de *Tradescantia discolor*, vues au microscope, sont quadrangulaires ou hexagonales. Leurs cloisons sont rigides, perméables à l'eau et aux solutions aqueuses ; le volume total de la cellule reste constant, quelle que soit la concentration de la solution dans laquelle on l'immerge. Contre la surface interne de l'enveloppe est appliquée exactement une vésicule à parois minces, remplie par le suc cellulaire coloré, lequel contient en

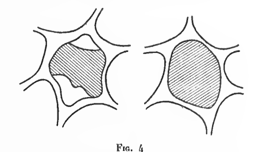


Fig. 4

dissolution du glucose, des malates de chaux et de potasse et divers sels minéraux.

Les cellules de *Begonia* utilisées renferment principalement en dissolution de l'oxalate acide de potasse ; on les emploie surtout dans les expériences faites avec des liquides acides.

Si on immerge pendant quelque temps une lamelle végétale composée de cellules de *Tradescantia discolor* dans une dissolution de sucre de canne ou dans la solution aqueuse d'un sel, tel que le sulfate de potasse et l'azotate de potasse, et qu'on

(1) *Pringsheim's Yahrbücher für wissenschaftl.* Botan (1884), *14*, 427 ; *Zeit. f. physik. chem.* (1888), 2, 430 ; *Comptes rendus* (1888), *106*, 751.

l'examine ensuite au microscope, on ne verra aucun changement, si la pression osmotique de la solution employée est inférieure à celle du liquide protoplasmique des cellules.

En augmentant graduellement la concentration du liquide en expérience, on voit bientôt la vésicule interne se détacher en certains points de la paroi cellulaire, ce qui prouve que le protoplasma se concentre. C'est le moment précis où la solution enlève de l'eau au suc protoplasmique, c'est-à-dire le moment où sa pression osmotique est égale ou légèrement supérieure à celle de ce suc.

Si l'on opère avec soin, on peut voir le phénomène apparaître chez la moitié environ des cellules ; il y a alors équilibre entre la pression osmotique de la solution et celle du suc protoplasmique ; il y a, selon l'expression de M. de Vries, *isotonie*.

En opérant de même pour divers corps et avec une même espèce de cellules, on peut former une série de solutions dites *isotoniques*, c'est-à-dire ayant même pression osmotique.

En employant les cellules d'une autre plante on forme une deuxième série, etc.

Voici quatre séries. Les nombres inscrits indiquent la concentration en grammes-molécules par litre.

	AZOTATE DE POTASSE	SUCRE DE CANNE	SULFATE DE POTASSE
	—	—	—
I	0,12	»	0,09
II	0,13	0,2	0,1
III	0,195	0,3	0,15
IV	0,26	0,4	»

On voit que l'on a

$$\frac{0,13}{0,2} = \frac{0,195}{0,3} = \frac{0,26}{0,4} = 0,65$$

et de même :

$$\frac{0,12}{0,09} = \frac{0,13}{0,1} = \frac{0,195}{0,15} = 1,33 = 1,3 = 1,3.$$

La proportionnalité est ainsi démontrée.

On peut donc énoncer la loi suivante :

A température constante, la pression osmotique p d'un corps dans un même dissolvant est proportionnelle à la concentration c, c'est-à-dire en raison inverse du volume v de la solution :

$$\frac{p}{c} = \frac{p'}{c'} = \frac{p''}{c''};$$

ou bien $pv = p'v' = p''v''$, *etc.* (Pfeffer).

Si l'on se rappelle que, pour les gaz, la pression est inversement proportionnelle au volume, ou, ce qui revient au même, directement proportionnelle à la densité ou quantité de substance contenue dans l'unité de volume, la loi de Pfeffer n'est autre que la loi de Mariotte appliquée aux solutions.

— M. Van 'tHoff admet que la pression osmotique provient des chocs des molécules dissoutes contre les parois. On peut supposer aussi que les particules du corps dissous exercent sur celles du dissolvant une attraction capable de faire passer une certaine quantité du liquide du vase extérieur dans le vase semi-perméable, jusqu'à ce que la pression intérieure qui en résulte équilibre les effets de cette attraction. Il est naturel, dès lors, que la grandeur de l'effet et celle de l'attraction qui lui fait équilibre soient proportionnelles au nombre de molécules contenues dans l'unité de volume, c'est-à-dire à la concentration de la solution.

Loi de Gay-Lussac appliquée aux dissolutions étendues. — Pfeffer a montré que, à concentration constante, la pression osmotique croît avec la température, et, pour toutes les matières dissoutes, dans le même rapport (¹). Ce rapport a la même valeur que le coefficient de dilatation ou d'augmentation de pression des gaz $\left(\frac{1}{273}\right)$. Exemples :

(¹) *Loc. cit.*

	t	p MESURÉ	p CALCULÉ
	—	—	—
Solution de sucre de canne à 1 o/o	32°	54cm4	»
	14°1	51 0	51cm2
id.	36°	56 7	»
	15°5	52 1	52 9
Solution de sulfate de soude.	36°	156 4	»
	13°3	143 16	144 3
id.	37°3	98 3	»
	13°8	90 8	90 7
Solution tartrate de soude.	36°6	156 4	»
	13°3	143 2	144 3
id.	37°	98 3	»
	13°3	90 8	90 7

Les nombres ont été calculés en supposant que le coefficient a bien la valeur $\frac{1}{273} = 0{,}00367$. Les différences entre les nombres théoriques, et ceux fournis par l'expérience sont faibles, malgré la difficulté de pareilles observations.

De son côté, M. de Vries a vu que des solutions, isotoniques à une certaine température, restaient isotoniques pour des changements égaux de température.

MM. Donders et Hamburger (1) ont expérimenté avec des globules de sang défibriné, qui ont la propriété de se déposer dans des solutions de force isotonique supérieure en laissant incolore le liquide surnageant, et de colorer celui-ci en rouge dans le cas contraire. Ils ont constaté que des solutions de nitrate de potasse, de chlorure de sodium et de sucre de canne, isotoniques à 0°, le sont encore à 34°. Voici les chiffres :

	CONCENTRATIONS ISOTONIQUES	CONCENTRATIONS ISOTONIQUES
	—	—
	à 0°	à 34°
Azotate de potasse. . . .	1,052	1,052
Chlorure de sodium. . . .	0,62	0,62
Sucre de canne.	5,48	5,48

(1) *Arch. f. anat. u. physiol.* Abth. (1887), 31 ; *Zeit. f. phys. ch.* (1890), *6*, 319.

On voit que, dans ces observations, l'augmentation de pression était toujours la même, malgré la variété des solutions et la complexité du liquide cellulaire.

D'autres expériences, effectuées sur divers autres corps en solution aqueuse (sucre interverti, malate de magnésie, sulfate de magnésie, acétate de potasse, chlorures de calcium et de magnésium, citrate de potasse, citrate de magnésie, acide citrique, etc.), ont conduit à des résultats analogues [1].

Nous avons ainsi une deuxième loi : *A concentration constante, la pression osmotique croît avec la température dans le même rapport pour toutes les substances dissoutes.* C'est la loi de Gay-Lussac s'appliquant aux solutions étendues.

Soit p_0 la pression osmotique d'une solution à 0°, p la pression à $t°$; nous aurons

$$p = p_0(1 + \alpha t).$$

Équation générale des solutions étendues. Valeur de la constante R *pour une molécule-gramme d'un corps dissous.* — En combinant les deux lois qui précèdent, on a, comme dans le cas des gaz (voir état gazeux), en désignant par T la température absolue ($t + 273°$), et par R une constante égale à $\frac{p_0 v_0}{273}$, et variable avec la masse de substance considérée

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} \mathrm{T} = \mathrm{RT}.$$

Ceci signifie que, *le volume de la solution restant constant, la pression osmotique est proportionnelle à la température absolue.*

Rappelons que la constante R est sensiblement la même pour les différents gaz, si les masses envisagées sont des molécules-grammes, et toujours voisine de la valeur $\frac{Mpv}{T} = 84.267$ [2].

Quelle est la valeur de R dans le cas des solutions ?

Pfeffer a trouvé, pour une dissolution de sucre à 1 pour 100

(1) *Zeit. f. phys. chem.* (1888), 2, 415 ; *Ibid.* (1889), 3, 103.

(2) v désigne dans cette relation le volume de 1 gramme de substance.

à 0°, une pression osmotique de $49^{cm},3$ de mercure ; d'après cela, 13,59 étant la densité de mercure, $49,3 \times 13,59 = 671$ représente la pression p_0 par centimètre carré de surface. Comme la solution est à 1 pour 100, et que le poids moléculaire du sucre de canne est 342, une molécule-gramme de sucre occupe un volume de 34.200 centimètres cubes ; de plus, l'expérience étant faite à la température de la glace fondante, la température absolue est 273°. Nous aurons donc

$$R = \frac{Mpv}{T} = \frac{671 \times 34.200}{273} = 84.059.$$

Comme on le voit, la constante R, pour une solution de sucre à zéro, est égale, aux erreurs d'expériences près, à la constante des gaz.

D'autre part, puisque les lois de Mariotte et de Gay-Lussac ont été étendues aux dissolutions, la même concordance se reproduira pour d'autres concentrations et à d'autres températures.

Hypothèse d'Avogadro appliquée aux dissolutions étendues. — Si ce qui précède est bien exact, la pression osmotique d'une solution de sucre à 1 pour 100 $\left(\frac{1}{342}\right.$ de molécule-gramme pour 100 centimètres cubes) doit être égale à la pression gazeuse qu'exercerait $\frac{1}{342}$ de molécule-gramme d'un gaz quelconque ($0^{gr},005847$ dans le cas de l'hydrogène), occupant à la même température le volume de 100 centimètres cubes.

Faisons le calcul et donnons le tableau comparatif. Les pressions sont exprimées en atmosphères :

TEMPÉRATURES t	PRESSIONS OSMOTIQUES de sucre mesurées.	FORCES ÉLASTIQUES de l'hydrogène calculées. $0,653\,(1 + 0,00367\,t)$.
6°5	0,664	0,669
13°7	0,691	0,685
14°2	0,671	0,686
15°5	0,684	0,692
22°	0,721	0,705
32°	0,716	0,729
36°	0,746	0,739

La concordance est frappante pour des phénomènes si différents en apparence.

Ainsi une molécule-gramme de sucre exerce, en dissolution aqueuse, une pression osmotique égale à la pression gazeuse exercée par 1 molécule-gramme d'un gaz quelconque occupant, à la même température, un volume égal à celui de la dissolution. Ce qui revient à dire que le sucre en solution dans l'eau exerce une pression osmotique égale à la pression gazeuse qu'exercerait un poids égal de sucre, à la même température, s'il était à l'état de gaz et occupait le même volume que la dissolution.

D'autre part, M. de Vries a démontré pour un certain nombre de corps, tels que le sucre interverti, les acides malique, tartrique, citrique, le malate de magnésie, que la pression osmotique est la même, à concentrations moléculaires égales, c'est-à-dire si les solutions renferment une molécule-gramme de chaque corps sous le même volume. L'égalité entre la pression gazeuse et la pression osmotique, à concentrations moléculaires égales, et par suite la loi d'Avogadro peut donc être étendue à tous ces corps.

M. Van't Hoff va plus loin. Il généralise pour une solution étendue quelconque la loi d'Avogadro, qui peut s'énoncer ainsi : *la pression osmotique d'un corps en solution étendue a la même valeur que la pression qu'il exercerait s'il occupait, à l'état gazeux, le volume occupé par la dissolution;* ce que l'on peut encore exprimer ainsi : *volumes égaux de solutions isotoniques diverses renferment le même nombre de molécules.*

Critique des lois osmotiques. — Les lois osmotiques qui viennent d'être énoncées, et qui établissent un rapprochement si curieux entre les gaz et les solutions, sont basées sur un certain nombre de mesures directes de pressions osmotiques [1], et les recherches sur les concentrations isotoniques de M. de Vries et quelques autres savants.

---

(1) Pfeffer, *loc. cit.* — Ladenburg, *Berichte*, 22, 1225. — Adie, *Chem. news*, 63, 123 et 344. — Tammann, *Zeit. f. phys. chem.*, 9, 97.

Il faut remarquer que les expériences ont toutes été faites avec des dissolutions aqueuses. Pfeffer a surtout opéré sur des dissolutions de sucre, qui, à la vérité, se prêtent à de bonnes mesures avec les vases semi-perméables.

Les recherches effectuées avec des cellules vivantes ont porté sur quelques composés organiques et sur quelques sels minéraux ou organiques, toujours en solution dans l'eau.

En somme, la base expérimentale des lois osmotiques gagnerait à être plus étendue. Même pour les solutions dans l'eau, les seules qui aient été étudiées, la nature du corps dissous a peu varié ; et, pour tout autre dissolvant, les phénomènes de pression osmotique sont purement imaginaires. Malgré tout, ces lois sont généralement acceptées, à cause sans doute de la grande autorité du savant hollandais, M. Van't Hoff, qui les a pour la plupart énoncées, en les appuyant de considérations théoriques fort ingénieuses basées sur les principes de la thermodynamique ; et à cause surtout de l'accord que présentent ces lois avec les expériences de cryoscopie et de tonométrie (voir plus loin).

Détermination des poids moléculaires. — De l'équation établie ci-dessus

$$M \frac{pv}{T} = R$$

on tire

$$M = \frac{RT}{pv}.$$

On a vu que la constante R était la même que pour les gaz, aux erreurs d'expériences près, soit 84,267 ; T est la température absolue $(273 + t)$, p la pression osmotique mesurée, v le volume occupé par un gramme de la substance en solution. M. Ladenburg a retrouvé avec une exactitude suffisante, à l'aide de cette formule, les poids moléculaires du glucose, de la résorcine et de la saccharine [1].

---

(1) *Berichte*, t., *22*, p. 1225.

En principe, il est donc possible de déterminer le poids moléculaire d'un corps par la mesure de la pression osmotique d'une solution de ce corps. Mais, il y a loin ici de la théorie à la pratique.

La préparation des vases semi-perméables offre de grandes difficultés, et leur emploi est limité encore à un nombre restreint de substances. Cette circonstance est fâcheuse; car, avec un appareil convenable, rien ne donnerait des résultats aussi précis, d'après M. Van't Hoff(¹), que la détermination directe de la pression osmotique, qui atteint 10 mètres d'eau et plus pour des solutions moyennement étendues.

Reste la méthode de M. de Vries, si élégante et si originale, basée sur les propriétés des cellules vivantes, et à l'aide de laquelle on peut déterminer les concentrations de deux solutions isotoniques. Elle a rendu quelquefois des services; c'est ainsi notamment qu'elle a permis de fixer le poids moléculaire du raffinose $C^{18}H^{32}O^{16} + 5H^2O$, résultat dont l'exactitude a été confirmée depuis(²). Toutefois, tant que cette méthode n'aura pas été notablement perfectionnée, il sera prudent de n'accepter qu'avec réserve les résultats auxquels elle pourra conduire.

Aussi, au lieu de mesurer, directement ou indirectement, la pression osmotique d'un corps dissous, préfère-t-on déterminer d'autres constantes physiques, correspondant à des phénomènes qui sont, d'après les théories de M. Van't Hoff, sous la dépendance directe de la pression osmotique; nous voulons parler du point de congélation et de la tension de vapeur des dissolutions (voir plus loin).

Cas des solutions concentrées. — Les lois osmotiques ne s'appliquent qu'aux dissolutions étendues. En solution concentrée, en effet, les molécules dissoutes ne sont plus à des distances négligeables; les actions réciproques sont d'autant plus fortes que la solution est plus concentrée. De même, on

---

(¹) *Agenda du chimiste* (1893).

(²) *Zeit. f. phys. chem.* (1888), *2*, 430; *Comptes rendus* (1888), *106*, 751.

le sait, les lois qui régissent les gaz ne se vérifient que s'ils sont suffisamment éloignés de leur point de liquéfaction ; à mesure que leur densité augmente, ils se rapprochent de plus en plus de l'état liquide, et les propriétés spéciales à l'état gazeux vont en s'effaçant graduellement.

Anomalies. — Un certain groupe de corps, tels que les sels minéraux, s'écartent notablement de la règle d'Avogadro, et cela d'autant plus que les solutions sont plus étendues. Les pressions qu'ils exercent sont toujours supérieures à celles qu'ils devraient exercer d'après leur poids moléculaire ; pour le chlorure de potassium, par exemple, on obtient presque le double de la valeur théorique.

Ce sont d'ailleurs ces mêmes substances, comme nous le verrons, qui donnent lieu à des résultats anormaux, mais concordant parfaitement avec les précédents, pour l'abaissement du point de congélation et la diminution de la tension de vapeur de leurs dissolutions.

Nous approfondirons plus loin cette question, et nous montrerons que les anomalies peuvent être expliquées, d'une façon rationnelle, par une sorte de dissociation analogue à celle qui nous a permis d'interpréter les densités de vapeurs anormales.

II. — CRYOSCOPIE.

On savait depuis longtemps que l'eau tenant en dissolution un corps quelconque se congèle au-dessous de zéro.

En 1788, un savant anglais, Blagden, montrait que l'abaissement du point de congélation était très souvent proportionnel à la quantité de substance dissoute.

La loi de Blagden comportait cependant de nombreuses exceptions.

Depuis cette époque, d'autres expérimentateurs : Despretz, Léon Duffour, Rudorff[1], l'ont vérifiée incidemment. Rudorff

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, *164*, 1862.

a même expliqué certaines anomalies en montrant qu'elles se rapportaient à des sels susceptibles de s'unir à l'eau pour former des hydrates. En considérant l'eau d'hydratation comme faisant partie du corps dissous, les exceptions disparaissent, et la loi de Blagden n'est plus en défaut.

De Coppet[1] reprit la question en 1871-72. En comparant les abaissements du point de congélation produits par les sels d'une même espèce, c'est-à-dire de constitution chimique analogue, il trouva que ces abaissements étaient sensiblement les mêmes, si des quantités de sels proportionnelles aux poids moléculaires étaient dissoutes dans la même quantité d'eau. Dans ces conditions, les chlorures de potassium et d'ammonium, les bromures et les iodures, donnaient des abaissements variant de 3°,36 à 3°,52; pour les azotates de potasse et de soude, les abaissements étaient de 2°,46 et 2°,70.

En 1878, M. Raoult, doyen de la Faculté des Sciences de Grenoble, élargissant le champ d'investigation ayant trait au retard de la congélation, commença une série d'expériences non seulement avec l'eau, mais aussi avec d'autres dissolvants capables de cristalliser. Nous devons à ce savant tout un ensemble d'importantes recherches sur l'abaissement du point de congélation des dissolutions, recherches dont le résultat le plus immédiat a été la découverte d'une méthode précieuse de détermination des poids moléculaires.

M. Raoult a donné le nom cryoscopie (κρυος, glace, σκοπεω, j'examine), dénomination universellement acceptée aujourd'hui, à l' « étude des corps dissous fondée sur l'observation du point de congélation de leurs dissolutions »[2].

Nous désignerons, d'une façon générale, sous le nom de glace le dissolvant solidifié, qu'il s'agisse de l'eau, de la benzine ou de toute autre substance solidifiable.

Lorsqu'une dissolution se congèle, est-ce de la glace pure

---

(1) *Annal. chim. physique* (4). *25* et *26*.

(2) Sur les progrès de la cryoscopie ou étude du point de congélation des dissolutions (Grenoble, 1889).

qui se dépose, ou bien celle-ci entraîne-t-elle avec elle le corps dissous ?

Des recherches effectuées sur ce sujet ont montré que c'était le premier phénomène qui se produisait. On n'obtient que de la glace pure, tant que la dissolution n'est pas assez concentrée pour que le refroidissement puisse déterminer la cristallisation du corps dissous, à la condition toutefois que le dissolvant et le corps dissous ne soient pas isomorphes; c'est là le principe de la congélation fractionnée, utilisée quelquefois pour la purification des mélanges.

1. — *Lois générales.*

Toute substance solide, liquide ou gazeuze, en se dissolvant dans un corps défini liquide, capable de se solidifier, en abaisse le point de solidification, et cela d'autant plus que la solution est plus concentrée (Raoult).

Cette loi est très générale [1].

Il suit de là que, ce qui se sépare à l'état solide étant le dissolvant pur, la température à laquelle la congélation commence est seule fixe. L'eau-mère, en effet, se concentre à mesure que de nouvelles quantités de dissolvant se solidifient, et son point de congélation s'abaisse d'une façon continue, en vertu de la loi qui précède.

On est convenu d'appeler point de congélation la température à laquelle la congélation commence.

Coefficients d'abaissement.

Si le corps dissous existe dans la solution non combiné au dissolvant, s'il n'est en aucune façon altéré par le dissolvant, l'abaissement du point de congélation C est proportionnel au

---

[1] Raoult, *Comptes rendus*, 27 novembre 1882.

poids de substance dissoute P contenu dans 100 grammes de dissolvant. On pourra donc écrire, A étant une constante :

$$C = A \times P, \qquad \text{d'où } \frac{C}{P} = A.$$

On appelle *coefficient d'abaissement* du corps le rapport $\frac{C}{P} = A$; c'est l'abaissement produit par 1 gramme du corps dissous dans 100 grammes de dissolvant.

Si les conditions énoncées ne sont pas exactement remplies, le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ n'est pas constant quand la concentration varie ; $\frac{C}{P}$ désigne alors le *coefficient d'abaissement apparent*.

C'est là le cas général. Jamais ou presque jamais, l'action modifiante du dissolvant sur l'état du corps dissous n'est rigoureusement nulle.

Essayons de représenter le phénomène graphiquement.

Prenons pour abscisses les abaissements C du point de congélation et pour ordonnées les coefficients d'abaissement $\frac{C}{P}$. On obtient ainsi des courbes qui représentent la variation des coefficients d'abaissement bruts ou apparents des diverses substances, suivant que leurs solutions se congèlent à des températures plus ou moins basses, c'est-à-dire sont plus ou moins concentrées.

M. Raoult a construit ces courbes entre 0°,2 et 5° pour les dissolvants solidifiables les plus usuels. Leur forme est en général simple, sans sinuosité ; la partie la plus courbe est toujours la plus rapprochée de l'axe des ordonnées, et tourne sa convexité du côté de l'origine. Toutes, d'ailleurs, à des distances de l'axe des ordonnées variables suivant la nature du dissolvant et celle du corps dissous, deviennent des lignes droites [1] ; quelques-unes même sont entièrement rectilignes.

---

[1] M. Raoult, *Comptes rendus*, 13 avril 1885. — Arrhénius. *Académie des Sciences de Stockolm*, 8 juin et 9 novembre 1887.

Dans le cas des solutions aqueuses, la courbure, dans le voisinage de l'origine, est presque toujours très accentuée ; ceci montre que le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ croît rapidement avec

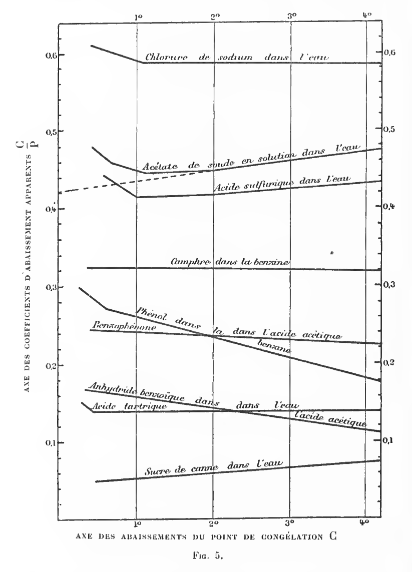


Fig. 5.

la dilution. M. Raoult avait même cru remarquer tout d'abord que la courbe, pour des solutions de plus en plus diluées, tendait

à devenir tangente à l'axe des ordonnées ; les mesures des conductibilités électriques (on y reviendra longuement plus loin p. 76) ont montré que chaque courbe qui se relève vers l'axe des ordonnées ne tend point à lui devenir tangente, mais bien à la couper en un point déterminé ; l'ordonnée du point d'intersection représente alors le coefficient d'abaissement pour une solution infiniment diluée. Quant à la diminution rapide du coefficient d'abaissement au voisinage de l'origine, elle tend à prouver que la constitution intime des corps en solution aqueuse n'est pas la même en liqueur très étendue qu'en solution de concentration moyenne [1].

Dans les dissolvants autres que l'eau le relèvement rapide de la courbe au voisinage de l'origine est en général beaucoup moins prononcé. Souvent même ce relèvement ne s'observe pas ; et, autant que l'expérience permet de le constater, la courbe entière est sensiblement rectiligne ; c'est le cas général pour l'acide acétique et pour la benzine. Dans ce dernier dissolvant, la courbe des $\frac{C}{P}$ que donne l'alcool présente, par exception, une grande irrégularité ; elle se relève déjà très rapidement à une distance notable de l'origine.

Quoi qu'il en soit, une courbe quelconque étant donnée, comme elle devient toujours rectiligne à une certaine distance de l'origine, cherchons à savoir ce qui se passe dans la solution durant l'intervalle correspondant à cette partie rectiligne. Trois cas peuvent se présenter :

1° La partie rectiligne de la courbe est parallèle à l'axe des abscisses ; le coefficient $\frac{C}{P}$ est constant.

---

[1] Il a été cependant démontré tout récemment, par des expériences cryoscopiques de haute précision (Ponsot), que l'état du sucre de canne en solution aqueuse très étendue ne différait pas sensiblement de son état aux moyennes dilutions. [Raoult, *Comptes rendus* (1896). — Ponsot, *Bull. Soc. chim.* (1897)]. Il ne faudrait donc pas poser comme principe général que la constitution des corps en solution aqueuse change aux grandes dilutions. Ce qu'on peut affirmer, parce qu'on ne connaît à cette règle aucune exception, c'est que les acides, les bases et les sels éprouvent tous ce changement de constitution. (Voir plus loin p. 75, 76, et 77).

Dans ce cas, la substance n'est pas sensiblement modifiée par le fait de la dilution, et elle ne se combine pas au dissolvant ; ex. : acide tartrique, sel marin, en solution aqueuse.

2° La partie rectiligne s'écarte de l'axe des abscisses ; le coefficient $\frac{C}{P}$ augmente avec la concentration.

Il en est ainsi toutes les fois que la substance se combine avec le dissolvant, comme dans le cas de la formation des hydrates ; ex. : sulfate de magnésie, acide sulfurique, acétate de soude, en solution aqueuse.

Démontrons cette importante proposition :

Soient P le poids du corps anhydre introduit dans 100 grammes d'eau ; p le poids de l'eau qui se combine pour former l'hydrate soluble ; C l'abaissement observé.

Le poids de substance active est non pas P, mais $P+p$; le poids du dissolvant est donc $100-p$. Le poids d'hydrate dissous dans 100 grammes d'eau est par conséquent

$$\frac{(P+p)\,100}{100-p}.$$

Si l'on désigne toujours par C l'abaissement du point de congélation, le véritable coefficient d'abaissement K du corps (c'est-à-dire celui qui sera produit par 1 gramme de son hydrate dissous dans 100 grammes d'eau) sera

$$\frac{C}{\frac{(P+p)\,100}{100-p}}=K$$

expression dans laquelle K est une quantité constante, d'après la loi de Blagden. On tire de là l'équation

$$\frac{C}{P}=\frac{p}{100\,P}\times C+K\left(\frac{p}{P}+1\right)$$

qui est celle d'une droite s'écartant de l'axe des abscisses.

On voit ainsi que le coefficient apparent $\frac{C}{P}$ doit aller en croissant avec la concentration.

3° La partie rectiligne de la courbe se rapproche de l'axe des abscisses. Ce résultat provient de ce que les molécules dissoutes se condensent de plus en plus à mesure que la concentration augmente ; ex. : phénol en solution benzénique.

Le calcul montre en effet que, dans ce cas, l'équation donnant la valeur des coefficients d'abaissement apparents $\frac{C}{P}$ est celle d'une droite qui se rapproche de l'axe des abscisses [1].

En résumé, ce n'est que quand la partie rectiligne de la courbe est parallèle à l'axe des abscisses que $\frac{C}{P}$ est constant pour toute concentration, et exprime la valeur vraie du coefficient d'abaissement.

Dans les autres cas, où faut-il prendre le coefficient d'abaissement, qui varie d'une concentration à une autre ?

— Afin de dégager le phénomène des influences perturbatrices, M. Raoult prolonge la partie rectiligne de la courbe jusqu'à sa rencontre avec l'axe des ordonnées et prend pour coefficient d'abaissement l'ordonnée à l'origine ainsi obtenue. Cette ordonnée donne la valeur de $\frac{C}{P}$ pour une dilution infinie, en supposant que le coefficient varie pour des concentrations très petites suivant la même loi que pour des concentrations moyennes, ce qui, en réalité, est très souvent inexact, étant donné que les courbes se relèvent en général dans le voisinage de l'origine [1].

M. Raoult appelle *coefficient d'abaissement à l'origine* $\left(\frac{C}{P}\right)$ le coefficient donné par l'ordonnée à l'origine [2].

On le détermine en construisant la courbe des $\frac{C}{P}$ apparents

---

[1] SCHUTZENBERGER. Leçons de chimie générale publiées par M. Boudouard (1898), p. 398.

[2] RAOULT, *Annal. chim. phys.* (6), *8*, 1886.

entre 1° et 4°, et prolongeant la partie rectiligne jusqu'à l'axe des ordonnées.

On peut aussi le calculer au moyen de la formule suivante :

$$\left(\frac{C}{P}\right)_0 = \frac{C''\dfrac{C'}{P'} - C'\dfrac{C''}{P''}}{C'' - C'}$$

dans laquelle C'' et C' désignent deux abaissements compris entre $C = 2°$ et $C = 4°$; et P'' et P' les poids correspondants de substance anhydre dissoute dans 100 grammes de dissolvant.

On peut enfin obtenir une valeur très approchée du coefficient d'abaissement à l'origine au moyen d'une seule expérience, pourvu que l'abaissement du point de congélation observé soit voisin de 1°. Ce sont les sels en solution dans l'eau qui présentent les plus grands écarts ; mais, même avec ces corps, la différence entre le coefficient d'abaissement apparent et le coefficient d'abaissement à l'origine dépasse rarement $\frac{1}{30}$ pour des abaissements de 1°. La différence pour les matières organiques n'excède pas en général $\frac{1}{60}$. Cette circonstance est heureuse, parce qu'elle permet le plus souvent de connaître, avec une approximation suffisante, le coefficient d'abaissement à l'origine à l'aide d'une seule expérience.

Abaissements moléculaires.

Si l'on multiplie le coefficient d'abaissement $\frac{C}{P}$ d'un corps pour le dissolvant envisagé par le poids moléculaire M de ce corps, le produit obtenu $M\left(\frac{C}{P}\right)$ représente ce qu'on a appelé l'*abaissement moléculaire* Am. L'abaissement moléculaire à l'origine sera donc $M\left(\frac{C}{P}\right)_0$.

De même, si $\frac{C}{P}$ désigne un coefficient d'abaissement apparent, le produit $M\frac{C}{P}$ est un abaissement moléculaire apparent.

Pour des abaissements C voisins de 1°, l'abaissement moléculaire apparent se confond sensiblement, en général, avec l'abaissement moléculaire vrai. Aussi, nous ne distinguerons plus, à l'avenir, les deux sortes d'abaissements ; et, à moins d'une mention spéciale, nous appellerons simplement abaissements moléculaires les valeurs de $M\frac{C}{P}$ correspondant à des dissolutions étendues.

— Comme nous l'avons déjà dit, de Coppet (1) avait remarqué que les sels de même constitution possédaient en solution aqueuse des abaissements moléculaires à peu près égaux.

C'était le premier indice d'une loi beaucoup plus générale énoncée en 1882 par M. Raoult, à la suite d'un très grand nombre d'expériences.

Cette loi peut se formuler en ces termes :

« *Dans un même dissolvant, les abaissements moléculaires des divers corps ont des valeurs très voisines les unes des autres.* On peut donc dire, sauf les anomalies qui seront discutées:

« *Lorsqu'on dissout une molécule (ou une quantité proportionnelle au poids moléculaire) d'une substance quelconque dans une quantité constante d'un dissolvant déterminé, on abaisse toujours le point de congélation de ce dissolvant de la même quantité, quelle que soit la nature de la substance dissoute.*

Il est bon de remarquer que cette loi ne s'applique qu'aux dissolutions étendues, pour la même raison que celle qui a été donnée à propos des pressions osmotiques (cas des solutions concentrées).

La connaissance des abaissements moléculaires pour quelques liquides solidifiables présente un grand intérêt ; elle

(1) De Coppet, *Annal. chim. phys.* (4), *23, 25, 26* (1871-1872).

permet, en effet, de trouver le poids moléculaire d'une substance quelconque, pourvu qu'elle soit soluble dans l'un des dissolvants pour lesquels la valeur de l'abaissement moléculaire a été préalablement déterminée.

Voici les abaissements moléculaires observés pour quelques corps :

DISSOLVANTS	ABAISSEMENTS MOLÉCULAIRES	
Eau	18,5	(Raoult).
Acide acétique	39	»
Acide formique	29	»
Benzine	49	»
Nitrobenzine	73	»
Naphtaline	69	(Eykman).
Bromure d'éthylène	119	(Raoult).
Phénol	72	(Eykman).
Étain	287	(Heycock et Neville).
Mercure	425	(Tamman).
Sodium	95	(Tamman, Heycock et Neville).

Les valeurs des abaissements moléculaires pour l'eau, l'acide acétique et la benzine, données tout d'abord par M. Raoult[1], ont été confirmées par un grand nombre d'expérimentateurs, et sont universellement adoptées.

Loi de Van't Hoff[2]. — M. Van't Hoff, en s'appuyant à la fois sur la loi qu'il admet pour les pressions osmotiques et sur les principes de la thermodynamique, a montré que l'abaissement moléculaire $Am = \frac{C}{P}$ du point de congélation, c'est-à-dire le produit obtenu en multipliant par le poids moléculaire d'un corps quelconque l'abaissement $\frac{C}{P}$ produit par 1 gramme

(1) Raoult, *Annal. chim. phys.* (6), 2, mai 1884 ; *Comptes rendus*, 27 novembre 1882. — Raoult, *Comptes rendus* (24 juillet 1882) ; *Ann. chim. phys.* (6), 2 (1884) et 4 (1885). — Raoult, *Comptes rendus* (24 juillet et 27 novembre 1882).

(2) *Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Suède*, Stockolm (1886) et *Zeit. f. phys. chem.* (1887).

de ce corps dissous dans 100 grammes du dissolvant envisagé, était donné par la formule suivante

$$Am = 0{,}01988 \frac{T^2}{L}$$

dans laquelle T représente la température de fusion absolue $(273 + t)$ du dissolvant, et L sa chaleur latente spécifique de fusion; (0,01988 est le 100[e] de la différence des deux chaleurs spécifiques moléculaires $(C - c)$ des gaz à pression constante et à volume constant.)

Cette importante relation est vérifiée par un grand nombre de mesures cryoscopiques. L'accord des nombres calculés par la formule de M. Van't Hoff avec ceux que fournit l'expérience est très satisfaisant. Ex. :

DISSOLVANTS	ABAISSEMENT moléculaire calculé.	ABAISSEMENT moléculaire observé (Raoult)
Eau	18,7	18,5
Bromure d'éthylène	119	119
Benzine	50	49
Acide acétique	38,6	39
Acide formique	27,7	29
Bromure stannique	251	278
Peroxyde d'azote	41	42,6

Pour quelques corps (bromure d'éthylène, peroxyde d'azote) l'abaissement moléculaire a été connu avant la chaleur latente. En calculant cette dernière par la formule de M. Van't Hoff, on a trouvé des valeurs que l'expérience a ensuite vérifiées.

On peut donc considérer la loi de M. Van't Hoff comme parfaitement établie et dire :

L'abaissement moléculaire produit par un corps quelconque dans un dissolvant déterminé est égal à 0,01988 *multiplié par le rapport qui existe entre le carré de la température absolue de fusion et la chaleur latente de fusion de ce corps.*

Lorsque nous traiterons des rapports qui existent entre l'abaissement du point de congélation et la diminution de tension des solutions, nous établirons cette loi directement, sans

le secours des lois osmotiques, qui n'ont été vérifiées expérimentalement, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, que pour les dissolutions aqueuses.

2. — *Anomalies.*

D'après la loi sur les abaissements moléculaires, une molécule (ou un poids proportionnel au poids moléculaire) d'un corps quelconque, par sa dissolution dans une quantité constante d'un même dissolvant, devrait toujours en abaisser le point de solidification du même nombre de degrés, les dissolutions étant étendues. En réalité, si la règle se vérifie presque toujours, elle semble être en défaut dans certains cas. Nous allons montrer que les exceptions ne sont qu'apparentes, et que la loi garde toute sa généralité.

a. — *Abaissements moléculaires trop faibles par rapport à la valeur normale.*

En employant l'*acide acétique*[1] comme dissolvant, M. Raoult a trouvé trois substances produisant un abaissement moléculaire différent de 39 ; ce sont l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acétate de magnésie. L'abaissement moléculaire observé dans ces trois cas est 19, chiffre qui est sensiblement la moitié de 39. Nous ferons disparaître l'anomalie en admettant, comme nous l'avons fait pour les corps gazeux dans des conditions analogues, que les molécules d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique et d'acétate de magnésie sont géminées, c'est-à-dire associées deux par deux en solution dans l'acide acétique ; cette hypothèse est d'ailleurs naturelle, l'abaissement moléculaire expérimental trouvé pour ces corps étant la moitié de l'abaissement moléculaire théorique.

---

(1) Raoult, *Annal. chim. phys.* (6), 2, mai; 1884, *Comptes rendus* 27 novembre 1882.

Avec la *benzine* employée comme dissolvant [1], on trouve un abaissement moléculaire voisin de 25 (au lieu de 49) avec presque tous les acides renfermant le groupement CO^2H, le phénol ordinaire, les oximes, et beaucoup d'autres corps hydroxylés; avec les alcools l'abaissement moléculaire est normal et égal à 49, pourvu qu'on les calcule d'après leurs coefficients d'abaissement à l'origine [2]. — Les mêmes substances, dissoutes dans quelques autres liquides, tels que la *nitrobenzine,* la *naphtaline,* le *bromure d'éthylène,* y déterminent également des abaissements plus faibles de moitié que l'abaissement normal correspondant. — Il est encore naturel d'admettre, dans tous ces cas, que les molécules du corps qui existent en solution sont associées deux par deux. On a d'ailleurs remarqué que les abaissements observés étaient, en général, passablement différents suivant la concentration des solutions. En liqueur concentrée on a nettement des associations de molécules; la dilution les désagrège peu à peu; on le voit à la forme des courbes des coefficients d'abaissement, qui se rapprochent lentement de l'axe des abscisses à mesure qu'augmente la concentration; dans le cas de l'alcool ordinaire; l'inclinaison de la courbe, même pour des abaissements de 3 à 4 degrés, est extraordinairement marquée.

Cas où le corps dissous et le dissolvant sont isomorphes. — Il est un cas général où les coefficients d'abaissement sont également trop petits. C'est celui où le corps dissous et le dissolvant sont isomorphes. Cette question a été étudiée surtout par M. Van't Hoff. Ce qui se sépare alors en premier lieu n'est pas constitué par le dissolvant pur, mais par un mélange des deux substances. Ex.: thiophène et benzine, m. crésol et phénol, antimoine et étain, β naphtol et naphtaline [3].

---

(1) Raoult, *Comptes rendus*, 24 juillet 1882; *Annal. chim. phys.* (6), *2* (1884) et *4* (1885).

(2) Raoult. *Comptes rendus*, 24 juillet et 27 novembre 1882.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), *5*, 932.

b. — *Cas des solutions aqueuses d'électrolytes.*

Les électrolytes en solution dans l'eau produisent presque tous [1] des abaissements moléculaires supérieurs à l'abaissement moléculaire normal 18,5 ; la valeur observée est d'ailleurs variable, et dépend du genre de l'acide et de celui de la base.

On trouve $Am = 35$ pour les acides forts monobasiques, les bases fortes monoacides, et pour les sels des métaux monovalents à base forte ou à acide fort. Ex. : acide chlorhydrique, acide azotique, potasse, soude, chlorure de sodium, nitrate de soude, acétate de soude.

$Am = 40$ pour les acides bibasiques forts, et les sels neutres des métaux monovalents à acides bibasiques. Ex : acide sulfurique, sulfate d'ammoniaque, carbonate de potasse, chromate de potasse.

$Am = 45$ pour les hydrates biacides comme la chaux, et les sels des métaux bivalents à acides forts monobasiques. Ex. : chlorure de calcium, azotate de cadmium, nitrate de chaux, acétate de chaux.

$Am = 17$ pour les sels des métaux bivalents à acides bibasiques forts. Ex. : sulfate de magnésie, chromate de magnésie.

$Am = 130$ pour les chlorures et azotates des métaux hexavalents. Ex. : chlorure d'aluminium, azotate d'alumine.

Tous ces groupes divers sont compris dans la loi générale suivante :

L'abaissement moléculaire d'un acide fort ou d'une base forte, et d'un sel à acide fort ou à base forte, en solution dans l'eau, est égal à la somme des abaissements partiels des radicaux métalliques ou électropositifs (ions positifs) et des radicaux acides ou électronégatifs (ions négatifs) dont il est formé.

M. Raoult a établi cette règle en comparant les résultats

(1) En solution très étendue, on peut dire tous.

obtenus pour diverses séries de sels dans lesquels on fait varier successivement le métal et le radical acide, et en admettant que le rapport entre l'abaissement partiel d'un radical électropositif et celui d'un radical électronégatif de même valence est toujours le même, quelle que soit cette valence.

On trouve aussi des valeurs respectivement égales : pour les radicaux acides monovalents, pour les radicaux acides bivalents, pour les radicaux métalliques monovalents, pour les radicaux métalliques bivalents.

Cl, Br, OH, AzO^3	19
SO^4, CrO^4, CO^3.	9
H, K, Na, AzH^4.	16
Ba, Mg, Zn.	8

Les résultats calculés de la sorte s'accordent généralement, à $\frac{1}{20}$ près, avec ceux que fournit la détermination directe des abaissements moléculaires. Ex. :

	CALCULÉ	OBSERVÉ
KOH.	16 + 19 = 35	34,1
HCl..	16 + 19 = 35	35,6
NaCl.	16 + 19 = 35	34,4
St, $2AzO^3$ . . .	8 + (19 × 2) = 46	44,2
K^2CrO^4. . . .	(16 × 2) + 9 = 41	39,5
$MgCrO^4$. . . .	8 + 9 = 17	19,5

Il importe de faire remarquer que la règle qui précède ne s'applique pas aux sels dont l'acide et la base sont tous deux faibles. Dans ce cas, les abaissements moléculaires sont notablement inférieurs à ceux qu'elle indique. Ex. : acétates d'alumine, de sesquioxyde de fer, de plomb [1].

[1] Nous devons ajouter, avant de quitter ce sujet, que, d'une façon générale, les sels doubles dissous dans l'eau (chlorures et sulfates doubles, etc.) se comportent exactement comme si chacun des sels qui les constituent était seul ; en d'autres termes, l'abaissement moléculaire observé est sensiblement égal à la somme des abais-

Comment peut-on expliquer tous ces faits en apparence si confus ?

a) *Hypothèse de la dissociation électrolytique.* — D'après le savant suédois, M. Arrhénius [1], les électrolytes en solution aqueuse sont tous plus ou moins décomposés en leurs radicaux ou ions positifs et négatifs (K, Na, H...; Br, Cl, OH.....), d'où le nom de dissociation électrolytique ou ionisation ; cette décomposition est, dans tous les cas, totale pour une dilution infinie.

Les ions dans les solutions sont à l'état de simple mélange ; ils y flottent librement et indépendamment les uns des autres. Si un électrolyte est décomposé par le courant, c'est parce que des molécules étaient déjà divisées en leurs ions ; le courant ne sépare pas les ions, il ne fait que les transporter aux deux pôles, l'ion positif (métallique) au pôle négatif, et l'ion négatif (acide) au pôle positif; bien plus, si le courant passe, alors qu'il ne passe pas dans l'eau pure, c'est précisément parce que ces ions étaient préalablement séparés.

Cette théorie fut formulée par M. Arrhénius en 1887. L'auteur fait remarquer que les ions libres K, Na, Cl, Br, So^4, Cu, etc., ne sont nullement comparables au chlore, au cuivre, au sodium, etc., tels que nous les connaissons. Ce seraient des espèces toutes spéciales, chargées de quantités énormes d'électricité.

La conception si hardie de M. Arrhénius étant admise — et c'est là le point délicat — tout s'explique aisément.

---

sements que chaque sel constituant produit isolément, quand il existe seul en dissolution dans la même quantité d'eau. Les sels doubles sont donc complètement décomposés dans leurs dissolutions aqueuses.

Cette règle n'est pas absolument générale. Quelques cyanures doubles, le chlorure double de platine et de sodium, l'iodure double de mercure et de potassium, le chlorure double de mercure et d'ammonium, qui sont formés avec un fort dégagement de chaleur et par suite très stables, sont indécomposables ou difficilement décomposables par l'eau. Ils agissent, par conséquent, soit comme un sel unique, soit comme un sel partiellement décomposé. On conçoit, dès lors, qu'à l'aide de l'abaissement du point de congélation, on puisse calculer la proportion de sel double ainsi décomposé par l'eau. Nous ne faisons que signaler ce point intéressant, sans nous y arrêter plus longtemps.

(1) *Zeit. phys. chim.*, *1*, 631.

Au point de vue qui nous occupe, si l'on admet que chaque ion se comporte comme une molécule complète, le nombre d'unités actives se trouvant augmenté, l'abaissement du point de congélation doit l'être dans le même rapport.

On sait, par exemple, que le sel marin, en solution aqueuse moyennement étendue (1 molécule-gramme dans 1 litre), produit un abaissement moléculaire égal à 35, chiffre sensiblement double de la valeur normale 18,5 fournie par les matières organiques. M. Arrhénius suppose que les molécules Na Cl, par le seul fait de leur dissolution dans l'eau, se dissocient en ions positifs Na, et ions négatifs Cl ; chaque ion agissant comme une molécule ordinaire, l'abaissement moléculaire observé doit être 2 fois 18,5, résultat voisin de la vérité. Comme conséquence, l'abaissement moléculaire du sel marin doit varier très peu à mesure que la dilution augmente ; c'est en effet ce que l'expérience permet de constater : le chlorure de sodium en solution moyennement étendue serait presque entièrement décomposé en ses ions.

Ce que nous venons de dire s'applique également au chlorure de potassium, à l'iodure de potassium, à l'acétate de soude..., à l'acide chlorhydrique, à l'acide bromhydrique..., à la potasse, à la soude..., et, en général, à tous les composés qui donnent dans l'eau un abaissement moléculaire égal à 35. Tous ces corps existeraient en solution aqueuse à peu près complètement dissociés en leurs ions positifs K, Na, H... et ions négatifs Cl, Br, OH... De fait, les abaissements moléculaires qu'ils produisent sont presque doubles des abaissements normaux, et n'augmentent en général avec la dilution que d'une façon insignifiante. Ils augmentent sensiblement toutefois au voisinage de l'origine : c'est qu'alors les dernières molécules restées intactes se décomposent et que l'ionisation s'achève.

Pour la plupart des autres électrolytes, au contraire, la dissociation en ions serait beaucoup moins avancée, et une forte proportion des molécules en présence demeureraient entières dans les dissolutions de moyenne concentration. Celles-ci donnent effectivement des abaissements moléculaires notable-

ment inférieurs à ceux qu'exigerait leur décomposition complète en ions. L'ionisation croissant avec la dilution, les abaissements doivent augmenter parallèlement. En est-il ainsi ?

Si les observations cryoscopiques ne perdaient beaucoup de leur exactitude et de leur sûreté, à mesure que la concentration diminue, et n'étaient par cela même suspectes, elles prouveraient d'une façon irréfutable que les coefficients d'abaissement de ces substances augmentent très rapidement aux grandes dilutions, et ce résultat viendrait confirmer les prévisions déduites de la théorie des ions.

— M. Arrhénius a tourné la difficulté en remplaçant la détermination des points de congélation par celle de la *conductibilité électrique moléculaire,* constante physique qui peut être mesurée avec une grande exactitude, même pour de très fortes dilutions.

La conductibilité moléculaire est définie par les considérations suivantes. Si l'on mesure la conductibilité d'une solution placée entre deux électrodes distantes de 1 centimètre, et dont les sections, égales et parallèles, sont telles que le volume du liquide compris entre les deux électrodes renferme exactement une molécule-gramme, le nombre obtenu représente la *conductibilité moléculaire.* En pratique, on obtient ce résultat en multipliant la conductibilité spécifique (conductibilité rapportée à une colonne de 100 centimètres de longueur et de $0^{cm^2},01$ de section) par le volume de liquide contenant une molécule-gramme en dissolution.

D'après la théorie de la dissociation électrolytique, la conductibilité moléculaire, qui ne dépend que du nombre de molécules ionisées, doit croître à mesure que la dilution augmente, pour devenir constante aux grandes dilutions, lorsque toutes les molécules sont décomposées en leurs ions. Cette conséquence théorique est pleinement confirmée par les nombreuses expériences de M. Kohlrausch et d'autres savants, qui ont établi que le fait était absolument général.

La comparaison des conductibilités moléculaires et des coefficients d'abaissement du point de congélation des solu-

tions électrolytiques, dans les limites de concentration où l'on peut compter sur l'exactitude de la détermination du point de congélation, a montré que ces deux grandeurs variaient toujours parallèlement et suivant la même loi.

Ainsi la conductibilité moléculaire des solutions de chlorure de sodium, de potassium, d'acide chlorhydrique, de potasse, et en général de tous les corps ayant les plus fortes conductibilités moléculaires (acides forts, alcalis caustiques, sels alcalins), croît à peine avec la dilution; pour ces mêmes substances, on le sait, les coefficients d'abaissement augmentent très peu à mesure que la concentration diminue; leur dissociation en ions est presque complète pour des dilutions moyennes (1 molécule par litre).

Par contre, si l'acide acétique et la plupart des acides organiques, qui sont pourtant des électrolytes, mais beaucoup moins bons conducteurs, produisent dans l'eau des abaissements moléculaires à peu près normaux (18,5), c'est qu'ils sont très faiblement dissociés en ions, comme le montre d'ailleurs la mesure de la conductibilité moléculaire. Mais si celle-ci est faible pour des solutions moyennement étendues, elle croît notablement avec la dilution pour ces différents acides. Celle de l'acide acétique, par exemple, devient environ 5 fois plus forte lorsqu'on passe de la dilution 32 à la dilution 1024, ces chiffres désignant le nombre de litres dans lesquels une molécule-gramme est dissoute. — Nous savons que l'acétate de soude se comporte tout différemment, et que la dilution augmente beaucoup moins sa conductibilité comme son coefficient d'abaissement; tous les sels alcalins sont dans le même cas; ils constituent tous de bons conducteurs [1].

Par l'étude des conductibilités moléculaires, ainsi substituée à celle des abaissements du point de congélation, M. Ar-

---

[1] En mesurant les conductibilités moléculaires des acides organiques ou de leurs sels de sodium à différentes dilutions, M. Ostwald a constaté quelques régularités qui peuvent éventuellement servir à déterminer leur basicité, et par suite leur poids moléculaire. Nous nous bornerons à signaler le fait. (Ostwald, *Allgemeinen chem.*)

rhénius a prouvé que chaque courbe des coefficients d'abaissement des *solutions électrolytiques,* si les déterminations directes étaient possibles, se relèverait rapidement aux grandes dilutions vers l'axe des ordonnées, et qu'elle tendrait à couper cet axe en un point déterminé. L'ordonnée du point d'intersection serait le coefficient d'abaissement du corps en solution infiniment étendue, c'est-à-dire dans des conditions où toutes les molécules seraient dissociées en ions. Chaque ion produirait alors l'abaissement moléculaire normal 18,5, se comportant ainsi comme une molécule complète.

— En résumé, on voit que la théorie de M. Arrhénius rend compte d'une façon simple des anomalies cryoscopiques présentées par les dissolutions aqueuses d'électrolytes. Si ces composés, étudiés en solution aqueuse à des concentrations moyennes, telles que celles qui correspondent à 1 molécule par litre, ont donné à M. Raoult des abaissements moléculaires très différents suivant la nature de l'acide et celle de la base, c'est que chez les uns la décomposition en ions serait beaucoup plus avancée que chez d'autres. Si la dissociation était nulle, tous ces corps donneraient le même abaissement moléculaire, l'abaissement normal 18,5 produit par les non-électrolytes; si elle était totale, les abaissements vaudraient autant de fois 18,5 qu'il y aurait d'ions mis en liberté par le fait de la dissociation, chaque ion agissant comme une molécule complète.

Les solutions aqueuses d'électrolytes ne présentent pas seulement des anomalies au point de vue cryoscopique. Les mêmes particularités se retrouvent dans l'étude des pressions osmotiques et des diminutions des tensions de vapeur (voir pression osmotique et tonométrie), qui se montrent toujours supérieures à la valeur normale, et cela dans le même rapport que les abaissements du point de congélation. Tous ces faits se comprennent aisément si l'on admet la dissociation électrolytique, qui augmente le nombre d'êtres chimiques distincts existant dans les solutions.

— L'hypothèse de la dissociation en ions explique encore la

plupart des propriétés des solutions électrolytiques. On sait, par exemple, que les différents sels d'un même alcaloïde renfermant la même quantité de base ont le même pouvoir rotatoire en solution aqueuse très diluée. Il doit en être ainsi, si la dissociation des sels est totale; la rotation est alors, en effet, produite par la base seule [1].

D'ailleurs, si les électrolytes offrent en solution aqueuse des propriétés spéciales, toutes les particularités disparaissent dans un dissolvant autre que l'eau. En dissolution dans l'acide acétique, par exemple, ils produisent tous l'abaissement moléculaire 39 caractéristique de cet acide. C'est qu'alors les molécules de l'électrolyte restent entières et ne sont nullement dissociées; l'eau seule a la propriété de les séparer plus ou moins complètement en leurs ions.

On voit par ce qui précède que la conception de M. Arrhénius permet de relier entre eux beaucoup de faits et d'observations. Des savants de haute valeur, tels que MM. Ostwald et Nernst, l'admettent sans restriction. Elle soulève par ailleurs une vive opposition. Cette existence des ions libres, sodium et chlore par exemple, dans une solution de sel marin, choque l'esprit, qui se refuse à l'admettre; selon l'expression de Schützenberger, l'un de ces ions au moins est un « *être de raison* ».

Aussi a-t-on cherché et proposé d'autres explications moins contraires au sens chimique que l'hypothèse gratuite de M. Arrhénius.

Nous reproduisons in extenso les idées de Schützenberger sur ce sujet, telles qu'elles ont été exposées dans ces derniers temps par le regretté professeur dans son cours du Collège de France.

b) *Théorie de Schützenberger*. — « Un sel, un acide, une base « en dissolution aqueuse ne sont pas, ne peuvent pas être dans

---

(1) Orswald; Van t'Hoff; Lagerung der Atome in Raume (1894), 100. — Oudemans, *Rec. trav. chim.* Pays Bas, *1*, 18. — Fykociner, *loc. c.*, *1*, 144. — Carrara, *Gazz. chim. ital.* (2), *23*, 593.

« le même état que lorsqu'ils sont pris à l'état anhydre, ou plu-
« tôt sans la présence de l'eau.

« Le système $ClNa+Aq$, par exemple, ne peut pas être « considéré comme renfermant de l'eau pure et du chlorure « de sodium solide semblable à $ClNa$.

« L'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène. Il s'établira une « attraction entre les atomes d'hydrogène de l'eau et les ato- « mes de chlore du chlorure de sodium et aussi entre les atomes « d'oxygène de l'eau et les atomes de sodium du sel marin.

« La solution étant diluée, et les molécules d'eau étant « beaucoup plus nombreuses que les molécules de sel, cha- « cune de ces dernières peut être considérée comme placée au « centre d'une sphère occupée par des molécules d'eau, sphère « dont le rayon serait égal à la distance maximum pour la- « quelle les attractions réciproques peuvent s'exercer. Les « molécules d'eau les plus proches exerceront par leur hydro- « gène d'une part, et par leur oxygène d'autre part, des at- « tractions sur le chlore et le sodium plus fortes que celles « qui sont à la surface de cette sphère. Théoriquement, cet « état variable avec la distance peut-être remplacé par un au- « tre où toutes les molécules d'eau actives, dont le nombre « est égal à n, se trouveraient à la surface d'une sphère de « diamètre moyen.

« Les attractions exercées sur Cl par les $2n$ atomes d'hy- « drogène et sur Na par les n atomes d'oxygène concourent « à affaiblir les liens qui rattachent Cl à Na, et par consé- « quent à augmenter la distance qui sépare le chlore du so- « dium.

« Les q molécules de chlorure de sodium dissous, sans être « réellement dissociés, se trouveront donc dans un autre état « que dans le sel sec, et, sous cet état, les effets physiques « ou chimiques qu'elles pourront exercer équivaudront évi- « demment à ceux que produirait un système formé d'un cer- « tain nombre m de molécules non modifiées, et d'un certain « nombre p de molécules entièrement dissociées.

$$m+p=q.$$

« Les attractions étant réciproques, il est évident que les
« molécules d'eau subiront également un relâchement dans
« les liens qui rattachent O à H^2, qu'il y aura écartement des
« atomes constitutifs, et que, par conséquent, les *nq* molé-
« cules d'eau du système pourront être remplacées théorique-
« ment dans tous leurs effets par *a* molécules d'eau non modi-
« fiées et par *b* molécules d'eau entièrement dissociées :

$$a + b = nq.$$

« Mais, *nq* étant très grand par rapport à *q*, la dissociation
« apparente sera *n* fois plus petite que pour les molécules de
« sel marin, et pourra être négligée, si la solution est très
« étendue.

« Cette interprétation nous permet donc de maintenir toutes
« les conséquences tirées de la théorie de la dissociation, et
« confirmées par l'expérience sans que nous soyons forcés
« d'admettre contre le bon sens que, dans une solution de sel
« marin, il n'y a plus de chlorure de sodium ou à peu près,
« mais seulement des atomes libres de chlore et de sodium.

« La limite de la conductibilité moléculaire correspondrait
« au cas d'une dilution suffisante, pour que chaque molécule
« de l'électrolyte soit entourée d'une sphère d'eau d'un dia-
« mètre égal à la distance maximum des attractions récipro-
« ques. Dans ces conditions les molécules de l'électrolyte
« n'agiraient pas sur les molécules d'eau des sphères voisines.
« Au delà de cette limite, l'eau interposée entre les sphères
« actives n'interviendrait en rien [1]. »

3. — *Détermination des poids moléculaires*

Appliquons les résultats qui viennent d'être acquis à la détermination des poids moléculaires.

---

[1] Leçons de chimie générale publiées par M. Boudouard (Éditeur Doin, 1898).

Soient Am l'abaissement moléculaire d'un corps dans un dissolvant déterminé, $\frac{C}{P}$ le coefficient d'abaissement à l'origine du corps dissous, M le poids moléculaire du corps dissous; on a, comme nous l'avons déjà vu :

$$Am = M\frac{C}{P}; \qquad \text{d'où} \quad M = \frac{P}{C}Am.$$

Dans cette formule, l'abaissement C du point de congélation est exprimé en degrés, et le poids P de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant est exprimé en grammes ; ils sont fournis l'un et l'autre par l'expérience ; Am est la constante cryoscopique (abaissement moléculaire) du dissolvant employé, constante qui doit être considérée comme connue d'après les expériences de M. Raoult.

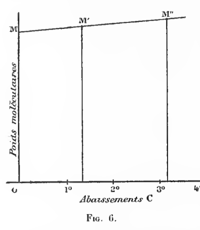


Fig. 6.

Le rapport $\frac{C}{P}$ est le coefficient d'abaissement à l'origine de la substance dissoute ; mais, comme on l'a déjà fait remarquer, on peut le plus souvent lui substituer, sans erreur notable, le coefficient d'abaissement apparent qui correspond à un abaissement voisin de 1°, et qui est donné par une seule expérience. L'erreur de ce fait n'excède pas en général $\frac{1}{30}$ pour les matières minérales et $\frac{1}{60}$ pour les matières organiques.

Si on tient à avoir plus d'exactitude, on prendra la valeur de $\frac{C}{P}$ à l'origine, comme nous l'avons montré plus haut, ou, plus simplement, on pourra déterminer le *poids moléculaire à l'origine,* en opérant de la façon suivante : On fera deux expériences avec deux concentrations différentes ; on tracera deux

axes, et on portera les abaissements en abscisses, et les valeurs de M (poids moléculaire de la substance dissoute) en ordonnées ; la ligne M″ M′ prolongée jusqu'à la rencontre de l'axe des ordonnées coupera celui-ci en un point M ; OM représentera la valeur du poids moléculaire M à l'origine (fig. 6).

Nous rappellerons que, dans quelques cas, il est absolument nécessaire de prendre le poids moléculaire à l'origine, par exemple quand il s'agit d'alcools dissous dans la benzine.

Parmi les poids moléculaires possibles du composé considéré [1], on prend le plus voisin de la valeur approchée donnée pour M par la formule précédente ; c'est celui-là qui est son poids moléculaire exact.

— Nous donnerons plus loin quelques indications sur le choix du dissolvant qui convient le mieux dans les différents cas. Abordons dès maintenant la partie expérimentale de la question.

Partie expérimentale. — Marche d'une opération.

Il s'agit de mesurer la différence entre le point de congélation du dissolvant pur et celui où commence la congélation de la dissolution.

Si purs qu'ils puissent être, deux échantillons du même dissolvant ne se solidifient jamais rigoureusement à la même température. Bien plus, si on prend le point de solidification d'un liquide donné à des intervalles de quelques jours ou même de quelques heures, et en faisant la détermination avec le même thermomètre, on trouve des différences qui sont loin d'être négligeables.

Il est donc absolument indispensable de mesurer chaque fois le point de congélation du dissolvant, et, aussitôt après, avec le même appareil et en opérant d'une façon identique, celui de la dissolution.

---

(1) C'est à-dire compatibles avec la composition centésimale du corps.

Voici, en principe, comment M. Raoult conseille d'opérer.

On prendra de 50 à 100 grammes de dissolvant, qu'on pèsera à un centigramme près. Quant au corps dissous, il doit être pesé avec une balance de précision donnant au moins le milligramme ; on en emploie une quantité capable de produire un abaissement C voisin de 1°. Si sa solubilité ne permet pas de réaliser cette concentration, on en dissout un poids suffisant pour que l'abaissement soit au moins de deux à trois dixièmes de degré.

Le liquide à congeler est introduit dans une éprouvette formée d'un gros tube à essai A, en verre parfaitement nettoyé, ayant environ 3 centimètres de diamètre sur 20 de hauteur (fig. 7).

Le thermomètre, dont les dimensions seront en rapport, autant que possible, avec celles de l'éprouvette, doit être très sensible et soigneusement vérifié ; chaque degré sera divisé en 20 parties au moins, ou mieux en 50 parties.

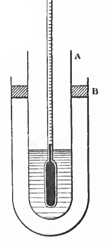


Fig. 7.

L'éprouvette cryoscopique A est placée dans une seconde éprouvette B un peu plus large, en verre ou en métal. A est fixée à B par l'intermédiaire d'une bague en caoutchouc serrée autour de la partie supérieure de A, qui descend jusqu'au voisinage du fond de B sans le toucher. On peut aussi fixer A au centre de B à l'aide d'un support ordinaire.

L'ensemble AB est placé dans une marmite en fonte où l'on a mis de l'eau froide, de la glace ou un mélange réfrigérant.

Il est essentiel d'agiter constamment le liquide à refroidir pendant toute la durée de l'opération. Le thermomètre lui-même sert d'agitateur. A cet effet, on enroule en spirale autour de la tige une toile de platine qu'on y maintient à l'aide d'un fil du même métal. Le thermomètre est fixé à un bouchon placé au centre d'une roue horizontale mise en mouvement par un engrenage quelconque.

Si on n'a pas cet outillage à sa disposition, on ferme l'éprouvette A avec un bon bouchon percé de trois trous. Celui du milieu porte le thermomètre ; chacun des deux autres porte un petit tube de verre ouvert aux deux bouts; l'un de ces tubes livre passage à un agitateur formé d'une simple spirale de fil de platine, qu'on fera monter et descendre avec la main, et l'autre sera utilisé comme on le verra tout à l'heure au cours de l'opération.

Déterminons d'abord le point de solidification du dissolvant.

L'éprouvette contenant le dissolvant étant en place, l'agitateur est mis en mouvement. Le refroidissement doit être lent, et ne pas dépasser 1° par cinq minutes quand on approche du point de congélation. C'est pour cette raison qu'on ne met pas l'éprouvette A directement en contact avec le mélange réfrigérant, et qu'on l'en sépare par une couche d'air à l'aide de l'éprouvette concentrique B. La surfusion se produit toujours, et la température descend en général jusqu'à 4 ou 5 dixièmes de degrés au-dessous du point de congélation. Pour faire cesser la surfusion, on introduit, par le troisième tube traversant le bouchon de l'éprouvette, une parcelle de dissolvant solidifié à part et fixé à l'extrémité d'un fil de platine.

La congélation commence aussitôt, et on aperçoit des lamelles cristallines brillantes qui nagent dans la liqueur; en même temps la colonne mercurielle monte dans le thermomètre. L'ascension, d'abord rapide, se ralentit bientôt; le niveau du mercure ne tarde pas à atteindre une hauteur maxima, où il reste en général fixe pendant quatre ou cinq minutes. C'est ce maximum qui est pris pour point de congélation du dissolvant pur; si on l'observe avec une bonne lunette, on pourra évaluer avec exactitude la dixième partie d'une division, ce qui donnera dans tous les cas une approximation de 1/200e de degré.

Toutes les opérations que nous venons de décrire sont recommencées immédiatement avec la dissolution. On prépare celle-ci en séparant pour quelques instants de l'appareil

l'éprouvette cryoscopique A, pour que la fusion se produise spontanément à la température ambiante; on y introduit le corps à dissoudre et on agite. La solution étant limpide, on remet l'éprouvette en place, et on opère comme il a été dit ci-dessus.

On peut, si on le désire, vérifier le résultat obtenu en déterminant une deuxième fois le point de congélation de la dissolution après l'avoir laissée se réchauffer spontanément. Si l'on a bien opéré, on trouve des chiffres d'une parfaite concordance. On peut même, dans le cas où il est nécessaire de prendre l'abaissement à l'origine, ajouter à la solution congelée une première fois une nouvelle dose de substance à étudier, et déterminer le nouveau point de congélation, en opérant avec les mêmes précautions que tout à l'heure.

Il est important que la glace (dissolvant solidifié) prenne toujours naissance au milieu de la masse sous forme de fines paillettes, et non contre les parois. Ce dernier cas arrive quand l'agitation a été insuffisante ou que le refroidissement n'a pas été assez lent. L'opération est alors manquée, et il faut la recommencer.

En outre, la température du mélange réfrigérant ne doit être que de quelques degrés inférieure à celle de la congélation à observer. Si le dissolvant est de l'eau, on met dans la marmite un mélange de glace et de sel; avec la benzine on emploie de la glace pilée sur laquelle on verse peu à peu de l'eau; et avec l'acide acétique de l'eau à laquelle on ajoute peu à peu de la glace.

L'exactitude des résultats obtenus dépend en partie de la quantité de liquide mise en œuvre. En opérant avec 100 centimètres cubes, on arrive aisément à une approximation de 1/200e de degré. Cette précision est difficile à obtenir quand on prend peu de liquide; dans ce cas il faut augmenter la lenteur du refroidissement et diminuer la masse du thermomètre, qui doit être construit spécialement pour cet usage; alors, en effet, la masse de glace qui doit se former pour réchauffer le thermomètre et l'agitateur jusqu'au point de soli-

dification cesse d'être négligeable par rapport à la totalité du liquide, et le point de congélation observé est celui d'une dissolution sensiblement plus concentrée que la liqueur primitive [1].

Pour les usages ordinaires, il suffit que le thermomètre marque de — 5° à + 20°. Le réservoir doit avoir environ 5 millimètres de diamètre et sa tige une longueur de 50 à 60 centimètres.

— L'appareil que nous venons de décrire est un des plus simples qui soient possibles. On peut remplacer le mélange de glace et de sel par tout autre mélange réfrigérant, ou par du chlorure de méthyle, liquide très volatil qui, en se vaporisant, peut se refroidir jusqu'à 20° au-dessous de zéro. Dans ces divers cas d'ailleurs, on rencontre le même inconvénient : les dissolutions sur lesquelles on opère sont plus ou moins complètement masquées, et on ne peut voir ce qui s'y passe. M. Raoult a cherché à éviter cet inconvénient et y a réussi en employant le dispositif suivant :

Cryoscope à sulfure de carbone de M. Raoult [2]. — Il est fondé sur ce fait que, si l'on fait passer un courant d'air dans du sulfure de carbone, ce liquide se refroidit rapidement jusqu'au-dessous de zéro, même par les plus grandes chaleurs de l'été.

L'appareil se compose essentiellement d'un bocal cylindrique en verre épais *g*, de 15 centimètres de diamètre sur 20 centimètres de hauteur, fermé par un couvercle en liège ou en cuivre *f*, qui livre passage à une éprouvette en verre C placée verticalement l'ouverture en haut, et dont la partie inférieure arrive à quelques centimètres au-dessus du fond même du bocal.

Le bocal est en partie rempli de sulfure de carbone, dont le refroidissement doit produire celui de l'éprouvette centrale qui sert de moufle. A cet effet, un tube de cuivre *a*, deux fois

---

(1) Raoult, Sur les progrès de la cryoscopie (Grenoble, 1889).

(2) *Loc. cit.*

recourbé à l'intérieur, traverse le couvercle, et descend jusque vers le fond du vase où il forme une branche horizontale percée de trous; d'autre part, le couvercle livre passage à un autre tube *e* qui ne pénètre intérieurement que de quelques centimètres, et qui, renflé en boule à l'extérieur, peut être mis en communication, au moyen d'un tube de caoutchouc, avec une trompe aspirante. On lute soigneusement avec du plâtre tous les joints du couvercle.

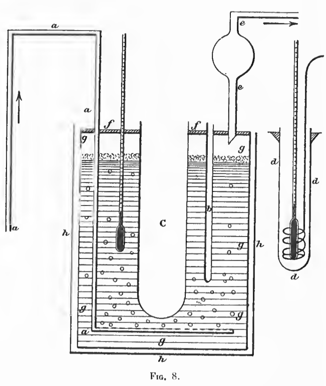


Fig. 8.

Pour introduire le sulfure de carbone dans l'appareil, on met le tube en communication avec la trompe, et on fait en même temps plonger l'extrémité descendante du tube *a* dans un flacon contenant du sulfure de carbone; ce dernier pénètre aussitôt dans le bocal, et on cesse d'aspirer quand la quantité introduite est suffisante.

Quand on veut refroidir l'appareil, on ouvre le robinet de la

trompe ; on voit aussitôt la masse du liquide traversée par un grand nombre de bulles d'air qui sortent par les trous de la branche horizontale du tube *a*, et refroidissent le liquide en entraînant une certaine quantité de vapeur.

L'abaissement de la température est d'autant plus rapide qu'on active davantage le courant d'air. En été on entoure le bocal d'un deuxième bocal *h* un peu plus grand, qui le protège contre un réchauffement trop rapide. On peut ainsi, par les fortes chaleurs, abaisser la température de + 25° à — 11° en une demi-heure.

En réglant la vitesse du courant, on peut maintenir longtemps la température de l'appareil à un degré quelconque compris entre ces limites.

Pour déterminer le point de congélation d'un liquide, on verse celui-ci dans une éprouvette cryoscopique *d* ayant la capacité voulue, qu'on dispose dans le moufle-éprouvette *C*. On y place, au moyen d'un bouchon percé, un thermomètre (¹), un agitateur, et on poursuit l'expérience comme nous l'avons développé plus haut. En *b* un très petite moufle, destiné à loger un tube à essai, renferme un peu de dissolvant pur, qui s'y congèlera rapidement et fournira l'amorce.

Grâce à la transparence de l'appareil, on peut observer ce qui se passe dans l'éprouvette centrale.

Un dispositif quelconque, facile à concevoir, permet de conduire au dehors l'air chargé de vapeurs sulfocarboniques.

Quand le niveau du liquide dans le bocal est descendu jusqu'au tiers inférieur de la hauteur du bocal, on y introduit une nouvelle quantité de sulfure de carbone en aspirant comme nous l'avons déjà indiqué. En temps ordinaire, l'appareil dépense un litre de sulfure de carbone en 4 heures.

Ajoutons que, si l'on veut que le sulfure de carbone garde sa parfaite transparence, il est bon de dessécher au préalable l'air qui doit le traverser.

(¹) Autant que possible, il vaut mieux employer comme agitateur le système rotatif thermomètre-toile de platine dont il a été parlé p. 84.

Si dans cet appareil on remplace le sulfure de carbone par de l'éther, le refroidissement est encore plus rapide et plus considérable.

Appareil de M. Beckmann [1]. — Lorsque la quantité de substance à étudier dont on dispose est faible, on emploie l'appareil de M. Beckmann, qui donne des résultats d'une exactitude suffisante pour la fixation du poids moléculaire.

L'opération se faisant avec 20 centimtères de liquide au plus, on emploie un thermomètre spécial, dont la masse est faible, pour les raisons que l'on connaît.

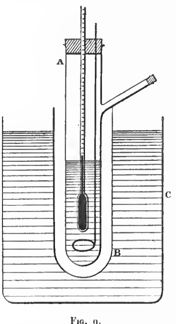


Fig. 9.

L'éprouvette cryoscopique A est un grand tube à essai en verre épais portant, vers le tiers supérieur de sa hauteur, une tubulure latérale soudée et inclinée de bas en haut. Le volume de l'éprouvette à partir de la tubulure est de 25 centimètres cubes environ. On a placé au fond quelques rognures de lames de platine à angles vifs. Après avoir fait la tare de l'éprouvette à un centigramme près, on y introduit 15 grammes de dissolvant, on essuie avec du papier buvard les parois interne et supérieure, et on pèse de nouveau; la différence des deux pesées donne le poids exact du dissolvant mis en œuvre. On fixe le thermomètre au moyen d'un bon bouchon percé d'un trou à cet effet; un deuxième trou livre passage à un gros fil de platine recourbé qui servira d'agitateur.

---

(1) *Berichte*, *28*, Référate, 412.

La paroi de l'éprouvette cryoscopique située au-dessous de la tubulure latérale est entourée d'un second tube en verre plus large B fixé par un bouchon. Le système AB est placé au sein du liquide réfrigérant contenu dans le vase de verre C.

L'expérience est conduite comme à l'ordinaire ; les rognures de platine et les mouvements de l'agitateur dispensent en général d'introduire une amorce pour vaincre la surfusion. On mesure d'abord par deux expériences successives le point de solidification du dissolvant pur ; on introduit ensuite par la tubulure latérale une quantité pesée au milligramme de corps à dissoudre, et, après dissolution complète, on mesure deux fois de suite le point de congélation de la dissolution, ce qu'on fait aisément en éloignant pour quelques instants le système AB du liquide frigorifique, pour que la température ambiante détermine la fusion des cristaux.

Ce mode opératoire permet de mesurer commodément les abaissements successifs pour des solutions de plus en plus concentrées.

Méthode de M. Eykmann (¹). — Elle permet d'opérer sur 6 à 8 grammes de dissolvant, et 1 à 2 décigrammes de substance. On prend comme dissolvant le phénol, dont la constante cryoscopique est élevée (72), et qui fond vers 38°. L'appareil se compose d'un simple flacon de 10 centimètres cubes environ, et d'un petit thermomètre dont la partie inférieure de la tige ferme le flacon comme un bouchon rodé ordinaire. En chauffant avec précaution et agitant ensuite avec la main, qui tient le flacon par la tubulure, on provoque successivement et à volonté la fusion, la surfusion, et la congélation suivie aussitôt du relèvement avec état stationnaire de la colonne thermométrique. En opérant avec soin on évalue le $\frac{1}{100}$ de degré. On peut contrôler le résultat par une série d'expériences répétées plusieurs fois de suite.

(¹) *Lieb. Ann.*, 273, 98.

Cette méthode est d'une pratique délicate, et ne doit être suivie que dans des cas extrêmes, où l'on ne dispose que de très petites quantités de substance. En thèse générale, il faudra employer la méthode de M. Beckmann, et mieux encore celle de M. Raoult, qui donne les meilleurs résultats.

Cas des dissolutions qui ne se solidifient pas à des températures voisines de la température ambiante. — Tel est le cas, par exemple, où l'on est forcé d'employer comme dissolvant la naphtaline en fusion (79°). L'expérience est beaucoup plus délicate à conduire que pour les dissolvants solidifiables au voisinage de la température ambiante. On remplacera le mélange réfrigérant par de l'eau chaude circulant plus ou moins vite dans un serpentin, ou par tout autre dispositif permettant d'obtenir une élévation lente et régulière de la température de l'éprouvette cryoscopique.

On sait que, quand un thermomètre est chauffé quelque temps à des températures voisines de 100 degrés, le zéro s'abaisse momentanément; cette circonstance rend particulièrement délicate la détermination précise des températures notablement supérieures à la température ordinaire. Le déplacement du zéro, qui atteint souvent plusieurs dixièmes de degré, ne cesse guère qu'après une heure de chauffe. Si l'on abandonne ensuite le thermomètre à la température ordinaire, le réservoir n'est revenu à ses dimensions premières qu'après plus de quinze jours. Pour éviter ce déplacement continuel du zéro, on conserve le thermomètre dans une étuve chauffée au point de fusion du dissolvant, et on ne l'en retire que pendant le temps strictement nécessaire pour exécuter les expériences [1].

Pour que les lectures puissent se faire aisément, il est bon que la colonne thermométrique émerge au-dessus de l'éprouvette cryoscopique. Mais alors il est indispensable de corriger par la méthode de Regnault l'erreur provenant de l'incomplète immersion de la tige.

---

(1) Raoult, Sur les progrès de la cryoscopie (Grenoble, 1889).

Pour cryoscoper les métaux, comme on est obligé d'employer comme dissolvant un autre métal (sodium, potassium, étain), on opère dans un creuset en fer.

Quantité de substance à dissoudre. — Cette quantité dépend avant tout du poids moléculaire du corps ; on sait, en effet, qu'à poids égal les abaissements observés sont d'autant plus faibles que les poids moléculaires sont plus élevés. On devra donc tenir compte de cette remarque. Le poids de substance à mettre en œuvre dépendra également de la quantité de dissolvant employé, et de l'appareil utilisé. En employant 50 centimètres cubes de dissolvant et opérant avec l'appareil de M. Raoult, un abaissement du point de congélation voisin de 1° et mesuré avec un thermomètre de masse moyenne conduira toujours et sûrement à de bons résultats.

Choix du dissolvant.

En principe, tous les liquides ayant un point de congélation bien déterminé peuvent être utilisés ; mais l'*eau*, l'*acide acétique* et la *benzine* suffisent presque toujours. Voici quelques indications à ce sujet. Nous examinerons successivement le cas des matières organiques et des matières minérales.

a). *Substances organiques.* 1° *Emploi de l'acide acétique comme dissolvant.* — Toutes les matières organiques sans exception produisent dans l'acide acétique un abaissement moléculaire égal à 39°. Le poids moléculaire de l'une d'elles sera par conséquent donné par la formule

$$M = 39 \frac{P}{C} \qquad (a)$$

dans laquelle P est le poids exprimé en grammes de substance dissoute dans 100 grammes d'acide acétique, et C l'abaissement exprimé en degrés du point de congélation.

Il est essentiel que l'acide acétique mis en œuvre soit très pur et surtout exempt d'eau, et que les corps qu'on y dissout soient complètement secs. On obtient facilement de l'acide

acétique pur en soumettant celui du commerce à une série de congélations partielles. Le même procédé permet d'ailleurs de le régénérer après qu'il a servi de dissolvant.

Il faut éviter également que, pendant l'opération, l'acide acétique n'absorbe l'humidité atmosphérique, ce qui aurait pour effet d'abaisser le point de solidification. A cet effet on recouvre l'éprouvette cryoscopique avec un bouchon qui, sans fermer hermétiquement, empêche le renouvellement de l'air [1]. On pourrait aussi faire passer à travers la liqueur un courant lent d'air sec.

Beaucoup de corps, tels que les ammoniaques composés, ne se dissolvent dans l'acide acétique qu'après s'être combinés avec lui ; comme nous l'avons fait remarquer plus haut, il ne résulte de ce fait aucune erreur, à la condition de prendre le coefficient d'abaissement à l'origine. Cette observation peut être généralisée, elle s'applique à tous les composés qui peuvent réagir sur le dissolvant, à la condition qu'une molécule du corps introduit ne donne naissance qu'à une molécule de combinaison.

On peut en toute sécurité opérer sur 50 centimètres cubes de liquide.

2° *Emploi de la benzine comme dissolvant.* — Dans la benzine, les abaissements moléculaires des matières organiques qui ne renferment pas d'hydroxyle dans leur molécule sont, comme nous l'avons vu précédemment, toujours voisins de $Am = 49$. Quant aux composés hydroxylés, ils sont le plus souvent voisins de $Am = 25$. Quoi qu'il en soit, on ne peut pas employer, en toute sécurité, la benzine comme dissolvant pour l'étude de ces sortes de substances, c'est-à-dire pour les alcools, les phénols, les acides ou les oximes.

Pour tous les autres composés, on est sûr de faire une

---

[1] Cette précaution se trouve tout naturellement prise quand on emploie l'appareil de M. Raoult ou celui de M. Beckmann.

bonne détermination du poids moléculaire à l'aide de la formule.

$$M = 49 \frac{P}{C} \qquad (b)$$

La benzine doit être préférée à l'acide acétique, ou du moins être employée comme moyen de contrôle, chaque fois qu'on craint une action décomposante de cet acide sur les corps étudiés.

3° *Emploi de l'eau comme dissolvant.* — Toutes les matières organiques, à l'exception des ammoniums composés et de l'acide oxalique, produisent dans l'eau un abaissement moléculaire très voisin de 18,5. Le poids moléculaire de l'une d'elle sera par conséquent donné par la formule.

$$M = 18{,}5 \times \frac{P}{C} \qquad (c)$$

On peut utiliser de la même manière tous les dissolvants solidifiables, bromure d'éthylène, nitrobenzine, naphtaline, phénol, acide formique, etc... Mais, une matière organique quelconque étant donnée, pesque toujours l'eau, l'acide acétique ou la benzine, permettra de la cryoscoper.

Quand le même corps peut se dissoudre dans plus d'un de ces dissolvants, il est bon de profiter du moyen de contrôle offert par cette circonstance en déterminant son poids moléculaire successivement dans deux de ces liquides. En cas de désaccord, on adopte le plus petit des nombres trouvés.

b). *Substances minérales.* — 1° *Cas des éléments.* — Les dissolvants solidifiables sont peu nombreux. On a employé la benzine pour le phosphore, la naphtaline pour l'iode et le soufre.

Pour étudier les métaux, on les dissout dans un autre métal, qui soit aisément fusible, tel que le potassium (62°), le sodium (95°6), l'étain (228°).

2° *Cas des corps composés.* — a) *Emploi de la benzine et de l'acide acétique comme dissolvant.* — Plusieurs chlorures et bromures minéraux anhydres sont solubles dans la benzine ou

dans l'acide acétique, et nous savons que l'abaissement moléculaire correspondant est le même que pour les matières organiques.

La benzine et l'acide acétique peuvent dissoudre en outre beaucoup de composés organiques renfermant des métaux, tels que les acétylacétonates et les composés organo-métalliques, ou renfermant des acides minéraux tels que les éthers.

On peut donc, au moyen des deux formules (*a*) et (*b*) que nous avons données, trouver les poids moléculaires de tous ces composés, et en déduire la valence des métaux et la basicité des acides. Connaissant la basicité d'un acide et la valence d'un métal, on en déduit la formule chimique du sel qui résulte de leur combinaison, et par suite son poids moléculaire.

Il est donc possible, en employant exclusivement la benzine et l'acide acétique comme dissolvants, de déterminer le poids moléculaire des acides, des bases et des sels. Cette méthode indirecte a souvent rendu des services.

b) *Emploi de l'eau comme dissolvant.* — On arrive au même résultat en opérant en solution aqueuse, mais avec moins de certitude.

On se rappelle que les abaissements moléculaires des composés minéraux, observés en solution aqueuse, dépendent essentiellement et de la valence du métal et de la basicité de l'acide. Par conséquent pour déterminer le poids moléculaire d'un sel, dans le cas général où on n'a sur sa nature chimique aucun renseignement, il est indispensable de fixer dans une première expérience la valence du métal et dans une deuxième la basicité de l'acide [1].

Soit d'abord à déterminer la valence du métal. Si l'on se reporte aux indications données sur les abaissemements moléculaires, en solution aqueuse, des sels et des radicaux métalliques ou acides dont ils sont formés, on voit que, α dési-

---

[1] Raoult, Sur les progrès de la cryoscopie (Grenoble, 1889), p. 57.

gnant le poids d'un azotate métallique correspondant à 1 molécule d'acide (ou 1 atome d'azote), on a :

$\frac{C}{P} \times \alpha = 35$ c'est-à-dire $(19 + 16)$, si le métal de l'azotate est monovalent ;

$\frac{C}{P} \times \alpha = 23$ (c'est-à-dire $19 + \frac{8}{2}$), si le métal de l'azotate est bivalent ;

$\frac{C}{P} \times \alpha < 23$, si le métal de l'azotate est polyvalent.

D'après cela, pour trouver la valence d'un métal, on en prépare l'azotate ; on dissout cet azotate dans l'eau, et on détermine son coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$, qu'on multiplie par le poids d'azotate correspondant à 1 molécule d'acide azotique. Suivant que le produit $\frac{C}{P}\alpha$ est voisin de 35 ou de 23, on peut affirmer que le métal est monovalent ou ne l'est pas. Pour savoir si le métal est bi, tri, ou quadrivalent, il faut avoir recours à d'autres dissolvants que l'eau.

Fixons maintenant la basicité de l'acide. Soit β le poids d'un sel alcalin neutre qui renferme un atome de métal (39 grammes de K, 23 grammes de Na, etc.) et $\frac{C}{P}$ le coefficient d'abaissement du sel dissous dans l'eau. On aura, d'après les expériences de M. Raoult :

$\frac{C}{P}\beta = 35$ (c'est-à-dire $19 + 16$), si l'acide du sel alcalin est monobasique ;

$\frac{C}{P}\beta = 20,5$ c'est-à-dire $(\frac{9}{2} + 16)$, si l'acide du sel alcalin est bibasique ;

$\frac{C}{P} \times \beta = 15$, si l'acide du sel alcalin est tribasique ou tétrabasique.

Ceci posé, pour déterminer la basicité d'un acide, on en fait le sel de potassium ou de sodium neutre, dont on déter-

mine le coefficient d'abaissement à l'origine $\frac{C}{P}$, en solution aqueuse. Suivant que le produit $\frac{C}{P}\beta$ se rapproche de 35, de 20,5 ou de 15, l'acide correspondant est monobasique, bibasique ou tribasique.

Connaissant la valence du métal d'un sel et la basicité de son acide, on en déduit la formule chimique du sel, et par suite son poids moléculaire. Les résultats concordent avec ceux qui peuvent être obtenus en se servant de l'acide acétique ou de la benzine.

4. — *Résultats généraux.*

Les poids moléculaires des corps déterminés par la méthode cryoscopique concordent, en général, avec ceux qu'on déduit de la connaissance des densités de vapeurs ; en d'autres termes, les molécules des corps à l'état dissous sont le plus souvent identiques, quant aux poids, aux molécules des mêmes corps à l'état de vapeur, et sont par conséquent des molécules simples, non polymérisées. Nous nous bornerons à indiquer ici quelques résultats particulièrement intéressants.

La cryoscopie du phosphore dans la benzine a montré à Hertz que sa molécule était, en solution comme à l'état de vapeur, formée de 4 atomes. — L'iode [1], cryoscopé dans la naphtaline, s'est montré formé de molécules biatomiques I^2, comme à l'état de vapeur au-dessous de 450°. — Le soufre, étudié dans la naphtaline, s'est montré constitué par des molécules à 8 atomes, plus lourdes par conséquent qu'à l'état gazeux, où elles sont hexatomiques à 500°. Cette différence ne doit pas nous étonner; on sait que les molécules de soufre, toutes biatomiques aux températures élevées, se condensent

(1) HERTZ, *Zeit. f. phys. chim.* (1890), *6*, 358 ; voir aussi H. GAUTIER et CHARPY, *Comptes rendus* (1890), *110*, 189.

graduellement à mesure que la température baisse; elles sont donc éminemment *associantes*.

En employant comme dissolvant l'étain, MM. Heycock et Neville (1) ont obtenu des résultats assez inattendus. En général un atome de métal, dissous dans 100 atomes d'étain, abaisse le point de solidification de ce dernier d'un nombre de degrés compris entre 2,1 et 2,8, la moyenne étant 2,5. La molécule de ces métaux en solution dans l'étain est donc formée du même nombre d'atomes. Si l'on admet que l'un d'eux, le zinc, possède, en solution comme à l'état de vapeur, une molécule monoatomique, il doit en être de même des autres métaux, qui seraient également monoatomiques.

L'aluminium aurait, au contraire, une molécule formée de deux atomes. — L'antimoine, chose curieuse, élève le point de solidification de l'étain, au lieu de l'abaisser; ce fait constitue une exception à la loi générale de congélation des dissolutions. D'après M. Raoult, elle résulte de ce que l'antimoine devient insoluble au moment de la congélation de l'étain; et qu'après une sursaturation plus ou moins considérable, il se précipite en dégageant de la chaleur au moment même où l'étain se solidifie. Cette explication peut être étendue à toutes les exceptions du même genre, qui sont d'ailleurs très rares.

Ces résultats sont en général confirmés, comme nous le verrons, par l'étude ébullioscopique des métaux en solution dans le mercure (2).

— M. W. Ramsay, en cryoscopant le péroxyde d'azote, a montré qu'il répondait à basse température à la formule double $(AzO^2)^2$ (3).

---

(1) *Chem. Soc.*, 57, p. 376.

(2) Pour le zinc, le cadmium, le plomb, l'étain, le cuivre et le sodium, M. G. Meyer est arrivé aux mêmes conclusions en opérant de la façon suivante: On électrolyse un sel du métal à étudier en employant comme électrode positive un amalgame du métal de composition connue, et comme électrode négative un amalgame du même métal de composition également déterminée, mais différente de la précédente. Les six métaux étudiés se sont montrés formés de molécules à 1 atome (*Zeit. f. phys. chim.*, 7, 477).

(3) *Zeit. f. phys. chem.*, 5, 221.

— Comme nous l'avons fait observer en discutant les anomalies, certains corps ont leurs molécules associées 2 par 2 quand ils sont dissous dans certains liquides ; tel est le cas des acides organiques et de beaucoup de composés hydroxylés en solution dans la benzine, la nitrobenzine, la naphtaline, le bromure d'éthylène. De même l'eau, cryoscopée dans la paratoluidine, se montre formée de molécules géminées $(H^2O)^2$ [1].

Nous renvoyons à ce qui a été dit plus haut pour ce qui est relatif aux poids moléculaires des électrolytes en solution aqueuse.

Remarque. — On peut employer la méthode cryoscopique pour la détermination des poids moléculaires dans tous les cas, excepté dans les suivants :

1° Quand il n'existe pas pour la substance à étudier de dissolvant solidifiable ;

2° Quand la solubilité de la substance, dans tous les dissolvants solidifiables, est insuffisante ;

3° Quand le dissolvant et le corps dissous sont isomorphes (voir plus haut p. 71).

Ces exceptions sont rares. Aussi la méthode cryoscopique est-elle très générale et presque toujours applicable, que le corps à étudier soit d'ailleurs gazeux, liquide ou solide.

III. — TONOMÉTRIE

Lorsqu'on dissout dans un liquide volatil une substance fixe, la tension de vapeur du dissolvant est diminuée ; par suite, si la pression qu'il supporte ne varie pas, son point d'ébullition s'élève.

On a donné le nom de *tonométrie* à l'étude des corps dissous fondée sur l'observation de la tension de vapeur de

---

(1) Walker. *Zeit. f. phys. chem.*, *4*, 50.

leurs dissolutions. La tonométrie comprend comme cas particulier l'*ébullioscopie*, nom sous lequel on désigne plus spécialement l'étude des corps dissous fondée sur l'observation du point d'ébullition de leurs dissolutions.

1. — *Lois générales.*

Soit f la tension de vapeur d'un liquide volatil, f' celle que possède, à la même température, ce même liquide lorsqu'il contient en dissolution une matière fixe ; l'expérience montre que f' est toujours plus petit que f.

Dans tout ce qui va suivre, nous supposerons que les dissolutions sont étendues.

MM. Von Babo (1), Wüllner (2), Tamman (3), et Emdem (4), avaient d'abord établi, pour des dissolutions aqueuses, que la *diminution relative* $\frac{f-f'}{f}$ est indépendante de la température. Cette loi a été généralisée par M. Raoult, qui, après avoir expérimenté sur d'autres dissolvants que l'eau, l'a formulée en ces termes :

Dans la grande majorité des cas, la diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution reste sensiblement la même à toute température, quel que soit le dissolvant employé (5).

D'autre part, d'après MM. Von Babo et Wüllner, la diminution relative de tension de vapeur est, toutes choses égales d'ailleurs, sensiblement proportionnelle à la concentration, depuis 5 pour 100 jusqu'à 20 pour 100 de substance dissoute.

Il en résulte que si P est le poids de matière fixe dissoute

---

(1) *Yahresber. f. chem.*, Bd. *1* et *10* (1847 et 1857).
(2) *Pogg. Annal.*, Bd. *103* et *110*, 1860.
(3) *Wied. Annal.*, t. *24* (1885) ; Mémoires de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg (6), *35*, n° 9 (1887).
(4) *Wied. Annal.*, *31* (1887).
(5) *Ann. chim. phys.* (6), *20*, 1890.

dans 100 grammes d'un dissolvant volatil déterminé, et si D représente la diminution relative pour une concentration à 1 pour 100, on aura, dans les limites de concentration indiquées :

$$\frac{f-f'}{f} = D \times P\,; \qquad \text{d'où } \frac{f-f'}{fP} = D.$$

Diminution moléculaire de la tension de vapeur. — Soit maintenant M le poids moléculaire du corps dissous ; l'expression

$$\frac{f-f'}{fP} \times M = Dm \text{ (Raoult)}$$

représente la *diminution moléculaire de tension de vapeur*.

L'expérience a montré que, dans un dissolvant déterminé, la diminution moléculaire reste constante, à $\frac{1}{40^e}$ près de la valeur moyenne, quelle que soit la nature de la substance fixe dissoute, pourvu que la proportion de cette dernière ne dépasse pas 15 pour 100. On peut donc dire, cette dernière condition étant remplie :

Lorsqu'on dissout une molécule (ou une quantité proportionnelle au poids moléculaire) de substance fixe dans un poids constant d'un même liquide volatil, on diminue la tension de vapeur de ce liquide d'une fraction à peu près constante de sa valeur, quelle que soit la nature de la substance dissoute.

Nous ferons remarquer que, pour que cette loi se vérifie d'une façon satisfaisante, il n'est pas indispensable que le corps dissous soit absolument fixe : il suffit, pratiquement, que son point d'ébullition soit supérieur de 120° à celui du dissolvant ; dans ce cas, en effet, sa tension de vapeur est négligeable par rapport à celle du dissolvant.

Si la diminution moléculaire de tension Dm est sensiblement constante pour toutes les dissolutions étendues de substances relativement fixes dans un même dissolvant, elle varie avec la nature du liquide volatil employé.

Voici, d'après les expériences de M. Raoult, les valeurs moyennes de Dm pour les dissolvants les plus usuels.

Benzine.	$Dm = 0{,}795$
Éther.	0,770
Acétone.	0,590
Alcool.	0,465
Eau.	0,185
Acide formique.	0,713
Acide acétique.	0,978

Expression générale des lois des tensions de vapeur des dissolutions étendues (Raoult et Recoura)[1]. — Divisons la diminution moléculaire de tension dans un dissolvant déterminé par le poids moléculaire M′ de ce dissolvant, et multiplions ce quotient par 100 ; si l'on se rappelle que P est le poids de matière fixe dissoute dans 100 grammes de dissolvant, le produit ainsi obtenu représentera la diminution relative de tension qui correspondrait au cas fictif où une seule molécule fixe serait dissoute dans une seule molécule volatile. D'après les observations de MM. Raoult et Recoura, cette quantité $Dm \times \frac{100}{M'}$ est égale au rapport $\frac{d'}{d}$ qui existe entre la densité actuelle d' de la vapeur saturée du dissolvant et sa densité de vapeur théorique $d = \frac{M'}{28{,}8}$ (voir le chapitre I).

Voici, en effet, quelques exemples :

	$Dm \frac{100}{M'}$	$\frac{d'}{d}$
Benzine.	1,01	1,02
Ether..	1,04	1,04
Acétone.	1,01	—
Alcool.	1,01	1,02
Eau.	1,02	1,03
Acide acétique.. . . .	1,63	1,63

Les deux sortes de quantités sont, comme on le voit, très concordantes. On peut donc écrire :

$$\frac{f-f'}{f}\,\frac{100\,M}{PM'} = \frac{d'}{d} \text{ (Raoult et Recoura).}$$

(1) *Comptes rendus*, 24 février 1890.

Cette relation, qui se vérifie expérimentalement à $\frac{1}{100^o}$ près, est l'expression définitive et complète des lois concernant les tensions de vapeur des dissolutions étendues [1]. Elle est tout à fait générale, sauf les anomalies qui seront expliquées plus loin (Voir p. 106).

Élévation moléculaire du point d'ébullition (Loi d'Arrhénius). — MM. Raoult et Recoura, en appliquant à leur formule le calcul différentiel et les principes de la thermodynamique, sont arrivés à une autre relation simple, dans laquelle interviennent, au lieu des tensions de vapeur, les points d'ébullition. M. Arrhénius l'avait établie antérieurement par la considération des pressions osmotiques. Voici cette relation, qui, comme la précédente est entièrement vérifiée par l'expérience :

$$\frac{M}{P} \times (t' - t) = 0{,}01988 \times \frac{T^2}{L} \text{ (Arrhénius).}$$

M poids moléculaire du corps dissous,

P poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant.

T température d'ébullition du dissolvant, comptée à partir du zéro absolu, sous la pression f.

$t' - t$ différence entre la température d'ébullition de la dissolution et celle du dissolvant sous la même pression f.

L chaleur latente de vaporisation du dissolvant.

0,01988 est le centième de la différence des deux chaleurs spécifiques moléculaires $C - c$ des gaz à pression constante et à volume constant.

Remarquons que $\frac{M}{P}(t' - t)$ est *l'élévation moléculaire du point d'ébullition* Em. Cette quantité est constante pour un liquide volatil déterminé, quel que soit le corps dissous, puisqu'elle

(1) Conférence faite à la Société chimique, le 18 mai 1894.

a pour valeur $0{,}01988 \frac{T^2}{L}$, expression dans laquelle il n'entre que des constantes physiques du dissolvant. En d'autres termes :

L'élévation moléculaire du point d'ébullition produite par un corps quelconque dissous dans un dissolvant déterminé est égale à 0,01988 *multiplié par le rapport qui existe entre le carré de la température absolue d'ébullition et la chaleur latente de vaporisation du dissolvant.*

Cette loi est connue sous le nom de loi d'Arrhénius. On peut donc dire :

Lorsqu'on dissout une molécule (ou une quantité proportionnelle au poids moléculaire) de substance fixe dans un poids constant d'un même liquide volatil, la température d'ébullition de ce liquide s'élève toujours de la même quantité, quelle que soit la nature de la substance dissoute.

Quant à la loi d'Arrhénius, il suffit, pour se convaincre de son exactitude, de jeter les yeux sur le tableau suivant. Ce tableau montre qu'il existe, entre les valeurs de cette constante déduite d'expériences directes de M. Raoult, d'une part, et les valeurs calculées par M. Beckmann à l'aide de la formule de M. Arrhénius, d'autre part, des concordances remarquables.

DISSOLVANTS ($f = 760$).	Em CALCULÉ (Arrhénius).	Em OBSERVÉ (Raoult).
Eau	5,2	5,2
Alcool	11,5	11,5
Ether	21,1	21,5
Benzine	26,7	25
Acétone	16,7	16,8

Remarquons, en présence de cette complète vérification, que rien n'empêcherait de déterminer la chaleur de volatilisation d'un liquide à l'aide du changement qu'éprouve son point d'ébullition quand il tient en dissolution une substance quelconque de poids moléculaire connu.

2. — *Anomalies.*

Les anomalies tonométriques sont du même genre que celles qu'on rencontre en cryoscopie.

Des phénomènes analogues s'interprètent d'une façon analogue.

Quand la diminution de tension ou l'élévation du point d'ébullition est trop faible, l'anomalie s'explique par la condensation des molécules dissoutes (généralement deux à deux). Tel est le cas des combinaisons hydroxylées (acides, alcools, phénols, oximes) dissoutes dans la benzine, du thymol et de l'aniline dissous dans le sulfure de carbone, de l'acide benzoïque dissous dans le bromure d'éthyle, de l'acide valérianique dissous dans l'amylène.

Des exceptions en sens contraire se présentent quand on étudie les électrolytes en solution dans l'eau : les diminutions de tension et les élévations du point d'ébullition sont alors trop fortes. Comme en cryoscopie, on pourra calculer l'effet produit en faisant la somme de deux constantes, dont l'une dépend uniquement du radical métallique ou électro-positif (ion positif), l'autre du radical acide ou électro-négatif (ion négatif). Voici les valeurs des diminutions moléculaires partielles de tension produites par les radicaux salins, la quantité de dissolvant (eau) à laquelle ces valeurs correspondent, étant toujours de 100 grammes.

Radicaux	négatifs	monovalents (Cl, AzO^3, OH...). .	0,18
—	—	bivalents (SO^4, CrO^4...). . . .	0,09
—	positifs	monovalents (H, K, AzH^4...). . .	0,16
—	—	bivalents (Ba, Mg...).	0,08

(Pour plus de détails, voir à l'article *cryoscopie* l'interprétation des anomalies, p. 74).

3. — *Détermination des poids moléculaires.*

Appliquons les principes qui précèdent.

Emploi de la formule de M. Raoult. — De la formule

$$\frac{f-f'}{fP} \times M = Dm,$$

on tire

$$M = Dm \frac{fP}{f-f'},$$

f désigne la tension de la vapeur du dissolvant pur, f' celui de la dissolution à la même température, P le poids de substance fixe dissoute dans 100 grammes de dissolvant, D*m* la constante propre au dissolvant employé (voir ci-dessus les diminutions moléculaires).

On peut déterminer f et f' par la méthode statique de Dalton, qui a l'avantage, précieux dans certain cas, de n'exiger que quelques centimètres cubes de dissolvant et quelques centigrammes de substance à dissoudre. Mais, d'une façon générale, la mesure d'une tension de vapeur est une opération délicate ; elle exige de plus un outillage spécial [1]. Aussi, bien qu'elle constitue une méthode très précise, ainsi que l'ont montré les nombreuses expériences de M. Raoult, préfère-t-on, en général, ramener la question à une simple détermination de points d'ébullition.

Dans le cas actuel, si l'on fait bouillir la dissolution sous la pression atmosphérique f' donnée par le baromètre, la tension f du dissolvant pur, à la même température sera donnée par les tables de tension de Regnault.

Cette méthode est peu employée. Elle suppose que le dissolvant sur lequel on opère est rigoureusement pur, les

---

[1] On peut mesurer indirectement f et f'. Voici une des méthodes proposées. On détermine le poids de la vapeur qui remplit le même espace, à la même température, d'une part sous la tension de la vapeur du dissolvant pur, d'autre part sous celle de la dissolution. A cet effet, on fait le vide dans un récipient et on y laisse évaporer successivement des poids connus du dissolvant et de la dissolution. Les quantités évaporées sont proportionnelles aux tensions de vapeur correspondantes, qui peuvent alors être déterminées d'après les diminutions de poids des liquides.

Ces sortes de méthodes ne sont pas usitées et manquent d'exactitude. Nous n'en parlons que pour mémoire.

tensions de vapeur données par les tables de Regnault ayant été mesurées avec des corps d'une pureté absolue ; si le dissolvant ne répond pas à cette condition, l'erreur commise peut être plus ou moins grave.

— Dans les deux méthodes suivantes, on fait deux déterminations expérimentales successives, l'une sur le dissolvant, l'autre sur la dissolution; opérant ainsi par différence, l'erreur qui pourrait provenir de l'impureté du dissolvant disparaît presque entièrement. Ceci dit, il faut toujours néanmoins, en principe, opérer avec des dissolvants aussi purs que possible.

Emploi de la formule de MM. Raoult et Recoura. — Ecrivons cette formule :

$$\frac{f-f'}{fP}\,\frac{100\,M}{M'}=\frac{d'}{d}.$$

Rappelons que M désigne le poids moléculaire cherché, P le poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant, M' le poids moléculaire du dissolvant, f la tension de vapeur du dissolvant pur, f' celle de la dissolution à la même température, d' la densité de vapeur saturée actuelle du dissolvant, d sa densité théorique $=\frac{M'}{28,8}$.

M', d' et d étant connus, il suffit donc de déterminer f, f' et P pour obtenir le poids moléculaire M cherché.

Pour les raisons que nous venons de donner, on remplace la mesure directe de f et de f' par celle des points d'ébullition t et t' du dissolvant et de la dissolution [1] ; cette méthode, qui est beaucoup plus aisément praticable, fournit d'ailleurs des résultats d'une précision suffisante pour permettre de fixer les poids moléculaires.

Supposons qu'on opère à l'air libre, ce qu'on fait toujours dans la pratique. On note le point d'ébullition t du dissolvant pur, et la pression f_1 indiquée par le baromètre.

---

[1] Conférence faite à la Société chimique, le 18 mai 1894.

On dissout la substance, et on note la température t' à laquelle bout la dissolution, ainsi que la pression barométrique f'.

La quantité f qui figure dans la formule est la tension maxima du dissolvant pur à t'. On l'obtient en ajoutant à f_1 la variation de f_1 produite par l'élévation de la température t'-t. On trouve ces variations dans les tables de Regnault relatives aux tensions de vapeur maxima.

Exemple : Soit une dissolution dans l'eau (1). Une élévation de température de 1° correspond, au voisinage de 100°, à une augmentation de tension de vapeur de 27 millimètres. Donc

$$f = f_1 + 27\,(t' - t).$$

Si le baromètre est resté fixe pendant l'expérience

$$f' = f_1 \qquad \text{et} \quad f - f' = 27\,(t' - t).$$

Supposons que $f = 760$ *mm*. Comme le poids moléculaire de l'eau M′ est 18, et que $\frac{d'}{d}$ est égal à 1,02 on a :

$$\frac{27\,(t' - t)}{760\,\mathrm{P}}\,\frac{100\,\mathrm{M}}{18} = 1{,}02\,,$$

$$\mathrm{M}\,\frac{27}{760}\,\frac{t' - t}{\mathrm{P}} = 1{,}02 \times 0{,}18\,,$$

équation d'où l'on tire la valeur M cherchée.

Dans cette formule, $\frac{t' - t}{\mathrm{P}}$ désigne le coefficient d'élévation du point d'ébullition à la limite. En pratique, une seule expérience où $t' - t$ sera voisin de 1° donnera le plus souvent des résultats plus que suffisants.

La valeur de M sera

$$\mathrm{M} = \frac{1{,}02 \times 0{,}18 \times 760}{27}\,\frac{\mathrm{P}}{t' - t}\,.$$

(1) Lespieau, *Bull. Soc. chim.* (3), *3*, 855.

— Au lieu d'opérer comme nous venons de le dire, on pourrait, en exerçant une pression suffisante, forcer le dissolvant pur à bouillir à température t', et observer directement f. Cette méthode est plus exacte que la précédente ; mais elle est moins facile à pratiquer dans les laboratoires courants de chimie, qui ne sont pas outillés à cet effet.

Emploi de la formule de M. Arrhénius (1). — Rappelons que, dans cette formule :

$$\frac{M}{P}(t'-t) = 0{,}01988\,\frac{T^2}{L},$$

M désigne le poids moléculaire du corps dissous; P le poids de substance dissoute dans 100 grammes de dissolvant; t' et t les points d'ébullition de la dissolution et du dissolvant sous la même pression; T la température absolue d'ébullition du dissolvant, et L sa chaleur latente de vaporisation.

Rappelons également que $\frac{M}{P}(t'-t)$ représente l'élévation moléculaire du point d'ébullition (voir p. 104) du dissolvant, soit une constante Em égale à $0{,}01988\,\frac{T^2}{L}$

Posons $$\frac{M}{P}(t'-t) = Em$$

il vient $$M = Em\,\frac{P}{t'-t}.$$

Bien que Em dépende uniquement de deux constantes physiques du dissolvant, au lieu de calculer sa valeur à l'aide de ces deux constantes, qui peuvent être connues avec plus ou moins d'exactitude, il est préférable de prendre cette valeur telle qu'elle résulte d'expériences préalables effectuées en opérant avec des corps de poids moléculaires connus.

La constante Em est égale pour l'eau à 5,2; pour l'alcool

(1) *Loc. cit.*

à 11,5; pour l'éther à 21,5; pour la benzine à 25; pour l'acétone à 16,8; pour le chloroforme à 36,6.

Dans quelques cas, rares il est vrai, tels que celui du chlorure de calcium dissous dans l'alcool, ou bien si l'on tient à avoir un résultat très précis, il est indispensable de déterminer le poids moléculaire à *l'origine*. Comme il a été dit en cryoscopie (p. 82), on fera deux déterminations avec deux concentrations différentes, et on trouvera facilement le poids moléculaire à l'origine par la méthode graphique.

Partie expérimentale. — Marche d'une opération.

Pratiquement, on emploie la formule de MM. Raoult et Recoura, ou mieux celle de M. Arrhénius; on est ainsi ramené, en définitive, à déterminer successivement le point d'ébullition du dissolvant et celui de la dissolution.

Pour faire ces mesures avec précision, on opère dans des appareils spéciaux appelés *ébullioscopes*. Nous décrirons celui de M. Raoult et celui de M. Beckmann.

Ebullioscope de M. Raoult [1]. — C'est un vase de verre cylindrique (fig. 10), arrondi à sa partie inférieure A, de 15 centimètres de hauteur sur 6 de diamètre. Il porte trois tubulures. L'une d'elles B sert à l'introdution du corps à dissoudre, et est fermée en temps ordinaire par un bon bouchon. La seconde C communique avec un réfrigérant ascendant. La tubulure centrale D est munie d'un bon bouchon dans lequel passe à frottement dur un tube à essai portant un thermomètre T divisé en centièmes de degré. Afin que la température du liquide contenu dans le vase soit bien celle qu'indique le thermomètre, on a pris la précaution d'introduire dans le tube à essai assez de mercure pour que le réservoir de l'instrument y soit complètement immergé.

Il est de toute importance d'éviter la surchauffe. Le vase est

---

[1] *Bull. Soc. chim.* (3), *3*, 855.

chauffé par le fond. Pour que la chaleur s'y répartisse uniformément, on a versé dans l'appareil une couche de 2 centimètres de mercure ; le fond de verre est ainsi remplacé par un fond de mercure bon conducteur. Au-dessus, on place environ 2 centimètres de verre grossièrement pilé, qu'on a préalablement lavé et séché avec soin. Chaque morceau devient le centre de production d'un certain nombre de bulles de vapeur. Ces bulles montent, agitent la masse, et aucun point ne peut

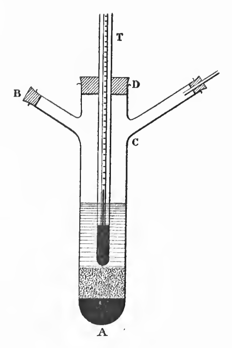


Fig. 10.

se surchauffer. L'ébullition dans ces conditions se fait régulièrement et sans soubresauts.

Pour éviter les courants d'air, qui font vaciller la flamme et refroidissent le vase, on entoure latéralement l'ébullioscope d'une étuve annulaire en métal, dans laquelle on fait bouillir le dissolvant pur, et qui est reliée également à un réfrigérant ascendant. Le chauffage se fait par une série de becs de gaz disposés circulairement au-dessous de cette étuve

et protégés contre les courants d'air. L'ébullioscope est placé dans le puits central et chauffé directement par un bec Bunsen. Il doit descendre un peu plus bas que le fond de l'étuve. — On pourrait, à la rigueur, se passer de l'étuve annulaire en entourant tout l'appareil avec de la toile d'amiante, y compris le brûleur. L'expérience est alors plus difficile à conduire [1].

Il est indispensable, pour obtenir des résultats exacts, d'habituer le thermomètre à la température à laquelle se fera l'opération. On y parvient en le laissant au moins une demi-heure dans une tubulure latérale que porte l'étuve annulaire, pendant que le liquide qui s'y trouve est en ébullition. On ne le retire qu'au moment de faire les mesures, pour le transporter alors dans la tubulure de l'ébullioscope qui lui est spécialement affectée [2].

Voici maintenant la marche d'une opération.

Le thermomètre étant habitué à la température qu'il va indiquer, on porte à l'ébullition le dissolvant pur contenu dans l'ébullioscope. On plonge aussitôt le thermomètre dans le tube à mercure, et pendant que le liquide bout lentement, on observe la colonne thermométrique toutes les minutes avec une lunette. Quand il est resté fixe pendant 5 minutes, on note sa température. On laisse l'appareil se refroidir pendant quelques instants, on introduit la substance par la tubulure réservée à cet effet, on bouche avec soin et on recommence comme ci-dessus.

Les deux déterminations des points d'ébullition doivent être faites à un faible intervalle si l'on veut avoir de bons résultats.

Exemple. — Soit à déterminer le poids moléculaire du benzoate d'éthyle. Supposons que, dans une expérience faite avec

---

(1) Lespieau, *Bull. Soc. Chim.* (3), *3*, 855.

(2) Pour éviter les erreurs provenant du déplacement du zéro, il serait même préférable de conserver le thermomètre dans une étuve chauffée à peu près à la température d'ébullition du liquide que l'on étudie, pendant tout le temps qu'il n'est pas employé aux expériences. (Raoult, *Annal. chim. phys.* (6), *20*, 1890.)

l'éther comme dissolvant, nous ayons employé 50 grammes d'éther et 3gr,25 de benzoate d'éthyle. Soit 35°,23 le point d'ébullition de l'éther pur, 36°,18 le point d'ébullition de la dissolution. Prenons la formule de M. Arrhénius

$$M = Em \frac{P}{t' - t}.$$

Dans le cas actuel, nous avons $Em = 21,5$; $P = 6,50$;

$$t' - t = 0°,95 \qquad \text{donc} \quad M = 21,5 \frac{6,50}{0,95} = 147.$$

Le poids moléculaire théorique est 150.

Ebullioscope de M. Beckmann. — Un petit ballon en verre muni de trois tubulures repose sur un carton d'amiante; une enveloppe de même matière le protège contre le rayonnement. Sur le fond du ballon est soudé un gros fil de platine destiné à répartir uniformément la chaleur, et à servir de centre de dégagement pour les bulles gazeuses. L'une des trois tubulures A sert à l'introduction du dissolvant et de la substance à dissoudre; une autre B, qui peut être fermée par un bon bouchon, reçoit le thermomètre T, dont chaque degré est divisé en centièmes; la troisième C est reliée à un réfrigérant à reflux R.

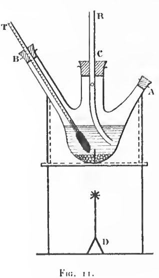


Fig. 11.

Pour faire une expérience, après avoir placé au fond du vase de petites boules de verre qui régulariseront l'ébullition, on pèse l'appareil à un centigramme près, on y introduit le dissolvant et on le pèse de nouveau; la différence des deux pesées donne le poids du dissolvant. On allume le petit bec Bunsen D. Dès que le liquide entre en ébullition, on règle la source de chaleur de telle façon que le réfrigérant laisse couler 3 à 4 gouttes de liquide par minute. Le niveau du mercure

dans le thermomètre s'étant fixé, on note la température indiquée t; on laisse refroidir pendant quelques intants l'appareil, et, après l'introduction de la substance à étudier, qui doit être pesée à un milligramme près, on prend de même le point d'ébullition de la dissolution t'.

Sensibilité de la méthode ébullioscopique comparée à celle de la méthode cryoscopique. — La méthode ébullioscopique est, à concentration égale, beaucoup moins sensible que la méthode cryoscopique. Avec l'eau, par exemple, le même poids de substance qui produirait dans 100 grammes de ce liquide un abaissement du point de congélation de 1°, n'en élèverait le point d'ébullition que de 0°,27. On peut, il est vrai, racheter ce désavantage en opérant avec des concentrations impossibles à réaliser à froid, et l'expérience a même montré que pour le calcul de M on pouvait aller jusqu'à des concentrations de 20 pour 100 ; mais c'est surtout pour un certain nombre de corps qui n'ont pas de dissolvant solidifiable que l'ébullioscopie devra être réservée.

4. — *Résultats généraux.*

Les poids moléculaires trouvés par la tonométrie sont, en principe, les mêmes que ceux auxquels conduit la cryoscopie. Ce résultat était facile à prévoir ; dans l'un et l'autre cas, en effet, les corps sont en solution, c'est-à-dire dans le même état ; la seule différence est dans la température qui est en général plus élevée dans les études tonométriques. Dans quelques cas très rares, on a constaté que cette différence entraînait de légères nuances dans l'état des corps en solution. A priori, cela peut se concevoir, la chaleur étant susceptible de dissocier graduellement les groupes de molécules qui peuvent exister en solution.

L'ébullioscopie du soufre dans différents dissolvants a donné des résultats intéressants: la molécule est S^9 dans le toluène, le sulfure de carbone et la benzine; S^8 dans la naphtaline, le

phénéthol et le phénol. La dissociation $S^9 = S^8 + S$ semble s'effectuer entre 100° et 140° (1).

En étudiant les métaux en solution dans le mercure, M. Ramsay (2) a constaté que la diminution de la tension de vapeur de ce dernier était à peu près constante, si un même poids de mercure tenait en dissolution un même nombre d'atomes de métal. Comme le zinc est monoatomique à l'état de vapeur, si on admet qu'il conserve le même état en solution, tous les métaux étudiés doivent être considérés comme formés, en solution mercurielle, de molécules à un seul atome. — L'aluminium, que la cryoscopie dans l'étain avait montré formé de molécules à 2 atomes, paraît, en solution dans le mercure, constitué surtout par des molécules monoatomiques. — Chose bizarre, le calcium et le baryum ont produit des diminutions de tension correspondant à des poids moléculaires inférieurs de moitié aux poids atomiques. Les échantillons de ces deux métaux étudiés étaient-ils purs ? Il est permis d'en douter. Le calcium n'a été obtenu à l'état de pureté parfaite que tout récemment par M. Moissan (3) ; il serait intéressant de refaire l'expérience avec du calcium chimiquement pur.

Remarque. — La méthode ébullioscopique n'est pas applicable dans les cas suivants :

1° Quand la substance à étudier n'a pas de dissolvant volatil ;

2° Quand sa solubilité dans tous les dissolvants volatils est insuffisante ;

3° Quand la substance est elle-même volatile, c'est-à-dire, en pratique, quand il n'y a pas une différence d'au moins 120° entre sa température d'ébullition et celle du dissolvant (4).

On voit que la méthode est beaucoup moins générale que la méthode cryoscopique.

---

(1) *Annal. chem. Journ.*, *18*, 173.
(2) *Chem. Soc.* (1889), p. 521.
(3) *Comptes rendus* (1898).
(4) Raoult, *Annal. chim. phys.* (6), *20*, 1890.

RELATIONS ENTRE LA PRESSION OSMOTIQUE, L'ABAISSEMENT DU POINT DE CONGÉLATION ET LA DIMINUTION DE LA TENSION DE VAPEUR DES DISSOLUTIONS ÉTENDUES.

Etant donnée une substance fixe quelconque, et un liquide solidifiable et volatil dans lequel elle est soluble, préparons une série de dissolutions étendues et de concentrations diverses; mesurons les abaissements du point de congélation et les diminutions de tension de vapeur de ces dissolutions par rapport au dissolvant pur; nous trouvons que quand les abaissements croissent, les diminutions croissent également et dans le même rapport. S'il nous est possible de déterminer les pressions osmotiques, nous constatons que celles-ci varient toujours comme les deux autres quantités.

Ce parallélisme persiste jusque dans les anomalies. Si l'abaissement du point de congélation est x fois trop fort ou trop faible par rapport à ce qu'il devrait être, la diminution de la tension de vapeur est x fois trop forte ou trop faible; il en est de même de la pression osmotique quand elle est mesurable.

Entre ces phénomènes si intimement liés il doit, *à priori,* exister des relations théoriques. Celles-ci existent effectivement, et de telle sorte que, si l'on se donne les lois de l'un de ces trois genres de phénomènes, on peut en déduire celles des deux autres. Ils sont dus à une même cause, l'affinité du dissolvant pour le corps dissous.

Pression osmotique et abaissement du point de congélation. — Dans son mémoire *sur les lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous* [1], M. Van 'tHoff a établi, à l'aide des principes de la thermodynamique, la relation suivante entre

---

[1] Mémoires de l'Académie royale des Sciences de Suède (Stockolm (1886) et *Zeit. f. phys. chem.* (1887).

la pression osmotique d'un corps et l'abaissement du point de congélation qu'il produit dans un dissolvant déterminé :

$$p = \frac{1000\,ASLJ}{T}$$

dans laquelle on a :

p pression osmotique ;

A abaissement du point de congélation de la dissolution renfermant 1 gramme de substance pour 100 grammes de dissolvant ;

S poids spécifique du dissolvant ;

L chaleur latente de fusion du dissolvant ;

T température absolue de fusion du dissolvant (le zéro absolu étant — 273°) ;

$J = 423$ équivalent mécanique de la chaleur.

Si la pression osmotique est connue, on peut déduire de cette formule l'abaissement du point de congélation, et réciproquement.

C'est en appliquant ensuite la loi d'Avogadro aux corps dissous que le savant hollandais arrive finalement à la relation que nous connaissons déjà

$$Am = 0{,}01988\,\frac{T^2}{L}.$$

Am désigne l'abaissement moléculaire. Nous avons montré, en étudiant la cryoscopie, que cette formule remarquable était vérifiée par de nombreuses expériences, et qu'elle permettait même de déterminer avec une approximation suffisante les chaleurs latentes de fusion par voie cryoscopique.

Pression osmotique et diminution de tension [1]. — On peut établir, par un raisonnement *à priori*, que, si deux solutions de deux corps différents dans un même dissolvant sont isotoniques, c'est-à-dire ont même pression osmotique, leurs

---

[1] Van 'tHoff, *Agenda du chimiste* (1893), p. 462.

tensions de vapeur doivent être égales. Plaçons, en effet, les deux solutions sous une cloche dans le vide, en les séparant par une paroi semi-perméable; étant isotoniques elles seront en équilibre osmotique. Admettons pour un instant que la tension de vapeur de l'une des deux solutions soit supérieure à celle de l'autre; il va s'établir une sorte de distillation qui transportera sous forme de vapeur le dissolvant de la première dans la seconde, où il se condensera; celle-ci, ainsi diluée, cessera d'être en équilibre osmotique avec celle-là, à laquelle elle cèdera par conséquent une partie de son dissolvant par l'intermédiaire de la paroi semi-perméable. Le cycle est maintenant fermé; les choses recommencent comme tout à l'heure, nous assistons à un mouvement perpétuel capable de créer indéfiniment du travail, ce qui est impossible. Il faut donc admettre l'égalité des tensions (M. Van 'tHoff).

Il suit de là que la diminution moléculaire de tension est constante pour les diverses solutions de corps différents dans un même dissolvant. En effet, d'après la loi d'Avogadro, sous le même volume, un même nombre de molécules exerce la même pression osmotique; et puisque ceci entraîne, d'après ce qui précède, l'identité dans la tension de vapeur des solutions, il est évident que si l'on compare la tension de la dissolution à celle du dissolvant pur, il devra y avoir aussi identité dans la diminution de cette tension. Or, la diminution moléculaire de tension est le produit de la diminution observée pour une solution à 1 pour 100 par le poids moléculaire M du corps dissous; cette diminution correspondra donc à des solutions équimoléculaires, c'est-à-dire contenant un même nombre de molécules sous le même volume. Sa valeur doit être constante; ce que l'expérience vérifie.

— On se rappelle que la loi générale des tensions de vapeur des dissolutions étendues est exprimée par la formule de MM. Raoult et Recoura :

$$\frac{f-f'}{f}\,\frac{100\,M}{PM'}=\frac{d'}{d},$$

f et f' tension de vapeur du dissolvant pur et de la dissolution à la même température ;

M et M′ poids moléculaires du corps dissous et du dissolvant ; d' densité de la vapeur saturée actuelle du dissolvant, d sa densité théorique $= \frac{M}{28,8}$.

M. Arrhénius a pu retrouver cette loi générale en appliquant le calcul aux relations étroites qui existent entre la pression osmotique d'une solution et sa tension de vapeur comparée à celle du dissolvant pur (1).

---

(1) Voici le raisonnement du savant suédois, légèrement modifié par M. Van 't Hoff. Soit un vase à paroi semi-perméable, muni d'un tube vertical étroit, et contenant une dissolution de P grammes de substance fixe de poids moléculaire M dans 100 grammes de dissolvant de poids moléculaire M′ ; il plonge dans le dissolvant pur. Recouvrons le tout d'une cloche, dans laquelle on fait le vide.

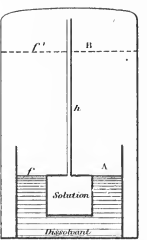


Fig. 12.

L'équilibre étant établi, le liquide dans le tube vertical arrivera en B, à une certaine hauteur au-dessus du niveau A dans le vase extérieur.

En A, la tension de la vapeur est f; sur le plan horizontal en B, elle est f', la différence étant égale au poids de la colonne de vapeur comprise entre A et B. De plus, f' doit être la tension de la solution en B ; sans cela en B de la vapeur se condenserait ou du liquide se vaporiserait, l'équilibre osmotique serait rompu, le liquide tendrait à monter ou à descendre, ce serait le mouvement perpétuel.

Si h désigne la différence des deux niveaux entre A et B, d_1 le poids spécifique moyen de la vapeur saturée entre B et A, on pourra donc poser

$$f = f' + hd_1 .$$

1° Calcul de h. — Si p est la pression osmotique, σ le poids d'un centimètre cube (poids spécifique) de la dissolution, on a

$$p = h\sigma ; \qquad \text{d'où} \quad h = \frac{p}{\sigma} .$$

On sait que la pression osmotique est égale à la pression qu'exercerait la matière dissoute si elle occupait à l'état gazeux un espace égal à celui qu'occupe la dissolution.

— Nous ne faisons que rappeler pour mémoire la formule suivante de M. Arrhénius :

$$\frac{M(t'-t)}{P} = 0{,}01988\,\frac{T^2}{L}$$

établie à l'aide de la considération des pressions osmotiques et

---

Si donc R désigne la constante générale des gaz pour une molécule-gramme, T la température absolue, on aura, $\frac{P}{M}$ étant le nombre des molécules dissoutes :

$$pv = \frac{P}{M}\,RT\,; \qquad \text{d'où} \quad p = \frac{PRT}{Mv}.$$

D'autre part, si l'on suppose la solution assez étendue pour que son poids spécifique et celui du dissolvant ne diffèrent que d'une quantité négligeable, on aura $v = \frac{100}{\sigma}$

De sorte que
$$p = \frac{PRT}{M}\,\frac{\sigma}{100}\,;$$

et
$$h = \frac{1}{\sigma}\,\frac{PRT\sigma}{100\,M} = \frac{PRT}{100\,M}\,;$$

2° Calcul de d_1 — En appelant V le volume occupé par une molécule-gramme de la vapeur du dissolvant, $d_1 = \frac{M'}{V}$.

Si la vapeur était un gaz parfait, on aurait : $Vf = RT$ et $V = \frac{RT}{f}$; comme elle est saturée, le volume V sera diminué dans le rapport $\frac{d}{d'}$, d' étant la densité de la vapeur saturée, d la densité théorique $\frac{M'}{28{,}8}$.

Par conséquent
$$V = \frac{RT}{f}\,\frac{d}{d'}$$

et
$$d_1 = \frac{M'f}{RT}\,\frac{d'}{d}$$

De sorte que
$$hd_1 = \frac{PRT}{100\,M}\,\frac{M'f}{RT}\,\frac{d'}{d} = \frac{PM'f}{100\,M}\,\frac{d'}{d}$$

et en définitive
$$f = f' + f\,\frac{PM'}{100\,M}\,\frac{d'}{d}\,;$$

d'où
$$\frac{f-f'}{f}\,\frac{100\,M}{PM'} = \frac{d'}{d}\,.$$

C. q. f. d.

Remarquons avec M. Lespieau (Conférences du laboratoire Friedel, 3e fascicule, 1889-1890), que, dans ce raisonnement, on a pris pour mesure de la pression osmo-

des principes de la thermodynamique, et qui donne la valeur de l'élévation moléculaire du point d'ébullition $\frac{M(t'-t)}{P}$ produite par un corps quelconque dissous dans un liquide déterminé, en fonction de la température absolue d'ébullition et de la chaleur latente de vaporisation de ce liquide (voir p. 104).

Rappelons également que cette formule a pu être établie directement par MM. Raoult et Recoura en dehors des considérations de pressions osmotiques.

Diminution de tension et abaissement du point de congélation. — Nous avons montré plus haut que des solutions équimoléculaires de corps différents dans une même quantité d'un même dissolvant avaient la même tension de vapeur; on peut en déduire qu'elles doivent avoir aussi le même point de congélation. Güldberg (1) a établi, en effet, par un raisonnement très rigoureux que nous ne reproduirons pas ici, que le point de congélation d'une solution n'est autre que la température à laquelle la tension de vapeur du dissolvant solidifié est égale à la tension de vapeur de la dissolution.

A l'égalité de tension correspond donc celle du point de congélation.

Le même savant (2) avait déjà démontré par le calcul qu'entre la diminution relative de tension de vapeur d'une dissolution

---

tique la hauteur de la colonne liquide h. Or, cela n'est pas tout à fait exact; la véritable pression osmotique serait donnée par l'effort qu'il faudrait exercer sur un piston supposé dans le tube vertical au niveau A, pour l'empêcher d'être soulevé. Le calcul montre toutefois que l'erreur provenant de ce fait est négligeable, si le volume spécifique du liquide est négligeable devant celui de sa vapeur.

On a négligé également la différence entre les poids spécifiques de la solution et du dissolvant; on a enfin calculé d_1 sous la tension f; or, on aurait aussi bien pu le faire sous la tension f'; à la limite les deux poids spécifiques, de même que les deux tensions, se confondent.

(1) Güldberg, *Comptes rendus* (1870).

(2) *Comptes rendus* (1870).

aqueuse et l'abaissement de son point de congélation, il devait y avoir un rapport constant et égal à 105, c'est-à-dire que :

$$\frac{C}{P} = 105\frac{f-f'}{fP}; \qquad \text{d'où} \quad C\frac{f}{f-f'} = 105 \text{ (Eau)}.$$

M. Raoult a, en effet, trouvé expérimentalement que « pour les dissolutions aqueuses étendues, de même nature et de même concentration, le nombre qui exprime la diminution relative de tension de vapeur est toujours à peu près la centième partie de celui qui exprime l'abaissement du point de congélation ».

Pour les solutions benzéniques, l'expérience lui a montré que l'on avait également un chiffre sensiblement constant et toujours voisin de $63 = \frac{Cf}{f-f'}$; avec les solutions dans l'acide acétique il a obtenu la valeur sensiblement constante

$$40 = \frac{Cf}{f-f'}.$$

Des nombreuses expériences de M. Raoult, où les circonstances étaient aussi différentes que possible, il résulte que :

Il y a un rapport constant entre l'abaissement du point de congélation et la diminution relative de tension de vapeur, pour toutes les dissolutions faites dans un même dissolvant [1] : $C = K\frac{f-f'}{f}$, K étant une constante spéciale à chaque dissolvant.

S'inspirant du raisonnement de Güldberg et appliquant la formule bien connue de Clapeyron, M. Raoult a trouvé ensuite que la relation exacte et générale pour une dissolution étendue quelconque était :

$$\frac{d'}{d} = 1{,}988 \times \frac{f-f'}{Cf}\,\frac{T^2}{LM'} \qquad (\alpha),$$

---

[1] *Annal. chim phys.* (6), 20, 1890.

d' densité de vapeur saturée actuelle du dissolvant,

d la densité théorique,

T température de fusion absolue du dissolvant,

L sa chaleur latente de fusion,

M′ le poids moléculaire du dissolvant,

1,988 représente la différence des chaleurs spécifiques moléculaires $C - c$ des gaz à pression constante et à volume constant.

La formule de M. Raoult est entièrement vérifiée par l'expérience, et nous pouvons la considérer comme purement expérimentale, en dehors de toute théorie mathématique.

Pour être tout à fait exact, il convient d'ajouter, d'après M. Raoult, que $\frac{f - f'}{fC}$ n'est constant que si f et f' correspondent à la température de congélation; $\frac{f - f'}{f}$ est, en effet, proportionnel au rapport $\frac{d'}{d}$, qui varie avec la température [1]

Si l'on se rappelle que, M étant le poids moléculaire du corps dissous, on a :

$$\frac{d'}{d} = \frac{f - f'}{fP} \frac{100\,M}{M'} \qquad (\beta),$$

en combinant les deux équations (α) et (β), il vient :

$$\frac{C}{P} M = 0{,}01988 \frac{T^2}{L}$$

relation identique à celle de M. Van 'tHoff établie précédemment, et qui exprime l'abaissement moléculaire en fonction de la température absolue T de fusion du dissolvant et sa chaleur latente de fusion L.

La démonstration qui précède a l'avantagé d'être plus directe que celle de M. Van 'tHoff, et de ne pas faire intervenir les pressions osmotiques, qui, pour des dissolvants autres que l'eau, sont encore purement imaginaires.

---

[1] *Comptes rendus* (1893), 2.

IV. — EMPLOI SIMULTANÉ DE DEUX LIQUIDES

On savait depuis longtemps, d'après les expériences classiques de MM. Berthelot et Jungfleisch, que, si l'on agite la solution d'un corps avec un dissolvant non miscible au premier, et dans lequel le corps est également soluble, ce dernier se partage entre les deux dissolvants de telle sorte que le rapport entre les quantités de substance dissoute dans un même volume des deux liqueurs soit constant ; ce rapport constant est connu sous le nom de coefficient de partage.

C'est en faisant intervenir, dans l'étude des conditions d'équilibre d'un pareil système, le nombre des molécules en présence, que M. Nernst a découvert une méthode simple et fort ingénieuse de détermination des poids moléculaires (1).

Soient deux liquides A et B, A étant un peu soluble dans B, B étant sensiblement insoluble dans A ; agitons le système AB pendant quelque temps, de manière à saturer B de A ; soit a la quantité de A ainsi dissoute dans B. Dissolvons dans A une troisième substance qui soit sensiblement insoluble dans B et réciproquement ; agitons de même ; nous savons déjà (voir la tonométrie) que la tension de vapeur de A est diminuée ; il en sera de même de sa solubilité (2) dans B, et la quantité de A dissoute dans B sera $a' < a$, ainsi que le montre l'expérience.

Soit s la solubilité de A dans B avant l'addition du corps étranger dissous ; soit s' la solubilité de A dans B après cette addition. Soient n le nombre de molécules du corps étranger introduit, n' celui des molécules du dissolvant A ; l'expérience montre que l'on a très sensiblement :

$$\frac{s - s'}{s'} = \frac{n}{n'}.$$

(1) *Zeit. f. phys. chem.*, 6, p. 16.

(2) Quantité de substance dissoute dans l'unité de volume.

Donc on peut dire : *la diminution relative de solubilité qu'éprouve un dissolvant vis-à-vis d'un autre liquide par l'addition d'une substance étrangère, est égale au rapport qui existe entre le nombre de molécules de la substance étrangère dissoute et le nombre de molécules du dissolvant considéré.*

Exemple : étudions la diminution de la solubilité de l'acide valérianique dans l'eau par l'addition de matières solubles dans l'acide valérianique et insolubles dans l'eau.

On agite 5 centimètres cubes d'acide valérianique avec 10 centimètres cubes d'eau. On prélève 2 centimètres cubes de la solution aqueuse, et on titre avec une liqueur décinormale de potasse ; on fait ensuite la même expérience après avoir dissous dans l'acide valérianique un poids connu de substance étrangère. Il est évident que les volumes de liqueur alcalimétrique employés dans les deux cas seront entre eux comme les solubilités s et s' de l'acide dans l'eau avant et après l'addition du corps étranger.

En désignant par P le poids de la substance étrangère ajoutée, par M son poids moléculaire ; connaissant d'autre part le poids moléculaire de l'acide valérianique, le poids des 5 centimètres cubes mis en œuvre, et la solubilité de l'acide pur dans l'eau, on a à la température de 13°

$$M = 24,5 \frac{Ps'}{s - s'} \cdot$$

Voici quelques résultats:

	POIDS DE SUBSTANCE P	M TROUVÉ	M THÉORIQUE
Benzine	0,182	75	78
—	0,431	89	
Chloroforme	0,150	118	119,5
Menthol	0,246	161	156
Camphre	0,160	132	152
—	0,970	123	
Acide stéarique	0,165	291	284

On voit que les nombres trouvés pour les poids moléculaires sont plus voisins de la théorie qu'on ne l'aurait supposé

a priori. — On obtient des résultats analogues en employant de l'éther au lieu d'acide valérianique.

Application de la cryoscopie et de l'ébullioscopie. — Pour déterminer s et s', qui représentent les solubilités du dissolvant A dans le liquide B avant et après l'addition de la substance étrangère, on peut employer d'autres méthodes que celles qui consistent à évaluer directement — comme tout à l'heure par un simple titrage — la quantité de A dissoute dans B.

La cryoscopie nous a appris que, si l'on considère deux solutions d'un corps quelconque dans un même dissolvant solidifiable, la plus concentrée se congèle à la température la plus basse ; la différence entre les deux points de congélation est proportionnelle à la différence des deux concentrations. De même nous savons par l'ébullioscopie que les différences des tensions de vapeur des deux solutions sont proportionnelles aux différences de concentration. Rien n'empêche alors d'employer l'une ou l'autre de ces deux méthodes particulièrement simples pour déterminer les solubilités s et s' de A dans B avant et après l'addition du corps étranger.

M. Nernst a utilisé surtout le point de congélatien des solutions [1].

Soient t la température de congélation d'une solution aqueuse d'éther en présence d'éther en excès, t' le point de congélation observé après la dissolution dans l'éther d'une substance étrangère insoluble dans l'eau. D'après ce que nous venons de voir, t' sera plus élevé que t. Soient n le nombre des molécules du corps étranger ; n' le nombre de molécules de son dissolvant, l'éther. L'expérience montre que l'on a sensiblement :

$$\frac{t-t'}{t'}=\frac{n}{n'}.$$

Cette relation suppose que la solubilité de l'éther dans l'eau est indépendante de la température. Ce n'est pas le cas, de

---

(1) *Zeit. f. phys. chem.*, 6, 27 et 573.

sorte que la différence $t-t'$ représente autre chose que l'influence de la substance étrangère sur la solubilité de l'éther dans l'eau. D'autres causes d'erreur doivent également être envisagées.

La formule de M. Nernst, toutes corrections faites, est la suivante :

$$\frac{t-t'}{t'}=\frac{n}{n'}\left(1-\frac{\lambda}{\alpha L}\right).$$

λ représente la chaleur de dissolution de l'éther, α la proportion d'eau qui se sépare de l'éther entre les températures t et t', L la chaleur latente de fusion de l'eau.

L'expérience est conduite de la façon suivante. On introduit dans le cryoscope un poids connu d'éther et 5 centimètres cubes d'eau, et on détermine le point de congélation de la solution aqueuse saturée; puis, après avoir ajouté une quantité pesée de la substance à étudier, on mesure de nouveau le point de congélation.

Voici quelques résultats (P désigne le poids de la substance étrangère exprimée en grammes qui est dissoute dans 100 grammes d'éther, $t-t'$ la différence exprimée en degrés des points de congélation de l'eau saturée d'éther avant et après l'addition du corps étranger, M le poids moléculaire de ce dernier) :

SUBSTANCE	P	t-t' OBSERVÉ	t-t' CORRIGÉ	M TROUVÉ	M CALCULÉ
Benzine. . .	2gr04	0°078	0°080	78	78
»	13 20	0°445	0°496	82	»
Iode. . . .	4 76	0°060	0°061	239	254
»	11 30	0°120	0°124	280	»
Camphre. . .	3 70	0°075	0°077	147	152
»	12 37	0°220	0°233	162	»
Iodoforme. .	8 20	0°060	0°061	400	394

Des expériences faites avec l'acétate d'éthyle et l'eau ont donné des résultats analogues.

Dans cette étude, l'ébullioscopie a également été appliquée avec succès.

Nous sommes donc en possession d'une nouvelle méthode de détermination des poids moléculaires. Elle est originale, simple, et donne en général des résultats concordant avec les précédentes, tout en étant moins exacte. Dans tous les cas, elle est assez précise pour permettre de faire un choix sans erreur possible entre plusieurs multiples.

Bien que la méthode soit connue depuis déjà huit à dix ans, on l'emploie encore peu, et il en sera ainsi tant qu'elle n'aura pas été notablement perfectionnée.

Une des difficultés que l'on rencontre est la préparation des dissolvants absolument purs, une trace d'impureté influant beaucoup sur la solubilité. De plus, jusqu'à présent, le liquide dans lequel on étudie les variations de la solubilité a toujours été l'eau; et cette circonstance restreint forcément le nombre des autres liquides à employer.

A un autre point de vue, la méthode paraît susceptible de notables perfectionnements. Cherchant à rendre son exécution rapide, M. Tolloczko [1] a eu l'idée d'observer dans un petit ballon à col long et étroit l'augmentation de volume de l'éther par suite de la diminution de sa solubilité dans l'eau due à l'addition d'une substance étrangère; le déplacement de la zone de séparation des deux couches liquides permet de constater nettement les variations de cette solubilité. Malheureusement celle-ci est trop sous la dépendance de la température, dont le moindre changement influe sur l'exactitude des résultats. Peut-être néanmoins y a-t-il là une idée heureuse? L'avenir nous le dira.

---

(1) *Berichte*, 28, 804.

CHAPITRE III

ÉTAT CRITIQUE

L'expérience a montré qu'il y avait pour chaque gaz une température T_c au-dessus de laquelle il était impossible d'obtenir la liquéfaction par la compression ; cette température porte le nom de température critique du gaz considéré.

Si l'on comprime le gaz, au contraire, à une température quelconque T invariable et inférieure à T_c, il arrive un moment où la pression, au lieu d'augmenter, reste constante, en même temps que du liquide apparaît. On se trouve alors en présence d'une vapeur saturée et la pression ne recommence à croître que lorsque, tout le gaz étant liquéfié, on vient à comprimer le liquide.

Lorsqu'on se rapproche de la température critique, tout en restant au-dessous de ce point, ce phénomène subsiste toujours, mais le volume spécifique (ou volume de l'unité de masse) de la vapeur saturée diffère de moins en moins du volume spécifique (ou volume de l'unité de masse) du liquide qui en résulte. Ces deux volumes finissent par se confondre en un même volume v_c à la température T_c, tandis que la pression maxima ou tension de la vapeur saturée devient p_c.

Le volume spécifique v_c, la pression p_c et la température absolue T_c portent le nom de constantes critiques du gaz considéré.

Ceci posé, arrivons à la question qui nous intéresse.

Réfraction moléculaire. — On connaît actuellement deux méthodes permettant de déterminer le poids moléculaire des corps à l'état critique. Elles sont dues toutes deux à M. Guye.

Elles reposent l'une et l'autre sur la notion d'une constante physique spéciale, la *réfraction moléculaire.* Qu'entend-on d'abord par réfraction moléculaire ?

On sait que l'indice de réfraction n d'un corps quelconque dépend des conditions dans lesquelles se trouve le corps au moment de la détermination ; la température et surtout la densité ont sur sa valeur une influence prépondérante. Aussi a-t-on cherché une expression qui traduise l'action sur le rayon lumineux propre à la substance, action caractéristique de son essence spéciale, invariable par conséquent dans quelque état que la substance soit étudiée.

Plusieurs formules ont été proposées pour exprimer cette action, que l'on a appelée *pouvoir réfringent spécifique ou réfraction spécifique.* La suivante, qui est due à MM. Lorentz et Lorenz, donne, en général, les valeurs les plus constantes :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{1}{d}=\mathrm{R}.$$

n représente l'indice de réfraction mesuré à la même température que la densité d prise par rapport à l'eau. Le choix de la température est du reste indifférent, étant donné ce qui précède.

Par définition, le *pouvoir réfringent spécifique moléculaire* ou réfraction moléculaire RM est le produit de la réfraction spécifique R de la substance envisagée par son poids moléculaire M :

$$\mathrm{RM}=\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{\mathrm{M}}{d}.$$

On désigne de même sous le nom de *réfraction atomique* d'un élément le produit ar de son pouvoir réfringent spécifique r par son poids atomique a.

Les recherches de MM. Landolt et Brühl ont montré que, dans une molécule, chaque atome constituant agit sur la lumière

pour son propre compte et comme s'il était seul, de sorte que le *pouvoir réfringent total de la molécule est égal à la somme des pouvoirs réfringents de ses atomes. On a donc :*

$$MR = nar + n'a'r' + n''a''r'' \dots$$

n, n', n''.... désignant le nombre d'atomes de chaque élément entrant dans la molécule ; a, a', a''.... les différents poids atomique ; r, r', r''.... les pouvoirs réfringents des divers éléments.

Nous devons ajouter, pour être complet, que chaque élément n'a pas forcément la même réfraction atomique dans toutes ses combinaisons. La réfraction atomique d'un élément bivalent ou polyvalent dépend de son mode de liaison ; pour l'oxygène, par exemple, égale à 1,58 dans l'oxhydryle O—H, elle est de 2,34 dans le groupement carbonyle C=O (l'indice n étant pris par rapport à la raie rouge de l'hydrogène).

Première méthode de M. Guye.

On donne le nom de *coefficient critique* K_c au rapport de la température critique absolue T_c à la pression critique p_c :

$$K_c = \frac{T_c}{p_c}.$$

S'inspirant des idées et des conclusions théoriques de M. Van der Waals sur la nature intime des gaz et des liquides, ainsi que des conceptions de Maxwell sur la théorie électromagnétique de la lumière, M. Guye (1) a montré qu'il devait y avoir un rapport constant entre la réfraction moléculaire d'un corps quelconque et son coefficient critique :

$$\frac{MR}{K_c} = \varphi ; \qquad \text{ou} \qquad MR = \varphi K_c.$$

φ désignant un facteur numérique constant (2).

(1) *Ann. chim. phys.* (6), 21, 211 ; *Arch. Sc. phys. nat. Genève* (3), 23, 197 ; *Agenda du chimiste* (1895).

(2) p_c est exprimé en atmosphères dans le rapport $\frac{T_c}{p} = K_c$.

En réalité la quantité φ n'est pas rigoureusement invariable ; mais elle est toujours très voisine de la valeur moyenne 1,8. Exemples :

	T_c	p_c	K_c	MR	φ
	—	—	—	—	—
Ammoniaque. . .	403	115	3,5	6,43	1,8
Cyanogène. . . .	397	61,7	6,4	12,17	1,9
Isoamylène. . . .	464,6	33,9	13,7	23,94	1,7

De la relation précédente, on tire :

$$M = \varphi \frac{K_c}{R}$$

et, remplaçant φ par sa valeur moyenne 1,8,

$$M = 1{,}8 \frac{K_c}{R}.$$

On pourra donc connaître le poids moléculaire d'un corps, à l'état critique, si l'on détermine les deux constantes critiques (pression critique et température critique, dont le rapport est K_c) ainsi que la réfraction spécifique R.

Les valeurs de M trouvées ne sont pas toujours très exactes. Néanmoins elles le sont suffisamment pour qu'on puisse choisir entre divers multiples d'une formule, compatibles avec l'analyse élémentaire, celui de ces multiples qui représente la grandeur moléculaire du corps à l'état critique. Les exemples qui suivent donnent une idée de la précision à laquelle on peut prétendre :

	Kc	R	M TROUVÉ	M CALCULÉ
	—	—	—	—
Méthane.	3,5	0,414	15	16
Anhydride sulfureux. . .	5,4	0,157	62	64
Dipropylamine.	17,7	0,313	102	101
Tétrachlorure d'étain. . .	16,2	0,129	227	260

Deuxième méthode de M. Guye.

Le procédé qui vient d'être décrit suppose la connaissance de quatre constantes physiques : d'une part, la température critique et la pression critique; d'autre part, l'indice de réfrac-

tion et la densité pris tous deux à la même température, celle-ci pouvant être d'ailleurs quelconque. Il est cependant possible d'arriver au même résultat en ne connaissant que le coefficient critique $K_c = \frac{T}{p_c}$.

Nous venons de voir que la réfraction moléculaire d'un composé quelconque et son coefficient critique étaient dans un rapport constant $\varphi = 1,8$. Comme, d'autre part, la réfraction moléculaire est égale à la somme des réfractions atomiques des éléments composants, le coefficient critique sera aussi égal à une somme de coefficients atomiques, qu'on obtiendra en divisant par $\varphi = 1,8$ les réfractions atomiques des éléments.

Puisque $$\frac{MR}{1,8} = K_c,$$

on aura $$\frac{nar}{1,8} + \frac{n'a'r'}{1,8} + \frac{n''a''r''}{1,8} + \ldots\ldots = K_c.$$

n, n', n''.... désignent les nombres d'atomes des divers éléments; a, a', a''.... les poids atomiques; r, r', r''..... les pouvoirs réfringents de chaque élément.

Voici quelques coefficients atomiques critiques (on remarquera, comme pour les réfractions atomiques, que les mêmes éléments sont affectés de valeurs différentes suivant leur mode de liaison):

		COEFFICIENTS ATOMIQUES CRITIQUES
Pour 1 atome	de carbone.	1,35
—	d'hydrogène.	0,87
—	d'oxygène (liaison simple). . .	0,87
—	d'oxygène (liaison double). . .	1,27
—	Chlore.	3,27
—	phosphore.	3,01
Pour 1 liaison	double entre 2 at. de C. . .	0,88
—	triple — . . .	1,03

Pour fixer le poids moléculaire d'un corps à l'état critique, on fera le calcul du coefficient critique K_c pour la formule la plus probable de ce corps. Si le résultat du calcul concorde avec la valeur expérimentale de K_c, c'est-à-dire avec le rap-

port $\frac{T_c}{p_c}$ de la température critique absolue à la pression critique, la formule est bien celle qui représente le poids moléculaire à l'état critique ; s'il y a désaccord, le rapport de la valeur de K_c calculée à la valeur de K_c observée indiquera de suite le facteur par lequel il faut multiplier le poids moléculaire provisoirement admis; et comme ce facteur ne peut être qu'un nombre entier 1, 2, 3,..... ou une fraction simple $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}$....., il n'y aura généralement aucune hésitation possible sur ce choix.

Ex : Si la molécule d'acétylène répond, à l'état critique, à la formule ordinaire $CH\equiv CH$, le coefficient critique K_c doit être égal à la somme suivante des coefficients atomiques critiques :

2 ato. C = 2 × 1,35 =	2,70
2 ato. H = 2 × 0,57 =	1,14
1 liaison triple. . . . =	1,03
	4,87

D'autre part l'expérience donne $K_c = \frac{T_c}{p_c} = \frac{310,1}{68} = 4,6$.

Les deux nombres 4,87 et 4,6 sont assez voisins l'un de l'autre pour que l'on puisse considérer la formule C^2H^2 comme représentant le poids moléculaire de l'acétylène à l'état critique.

Il arrive quelquefois que le rapport entre le coeffient critique K_c observé, et celui calculé d'après les coefficients atomiques critiques n'est simple dans aucune hypothèse, c'est-à-dire quelque formule que l'on suppose pour le corps considéré. Dans le cas où ce rapport est supérieur à l'unité, on peut en conclure qu'une partie des molécules chimiques du corps se sont associées pour former des molécules physiques plus ou moins complexes; le fait peut être constaté nettement chez certaines combinaisons hydroxylées:

CORPS	K_c OBSERVÉ	K_c CALCULÉ	RAPPORT DES DEUX VALEURS
Eau.	3,3	2	1,65
Alcool méthylique..	6,5	4,5	1,44
— éthylique. .	8	7	1,14
— propylique. .	10,6	9,5	1,12
Acide acétique. . .	10,4	7,1	1,46

Aucune de ces valeurs du rapport de K_c observé à K_c calculé n'est simple, et toutes sont supérieures à l'unité.

Pour l'eau le rapport 1,65 révèle une condensation moléculaire qui se rapproche déjà de la formule $(H^2O)^2$; pour l'alcool méthylique et l'acide acétique, une forte proportion des molécules sont également des molécules physiques doubles de la molécule chimique.

— Si la méthode des coefficients atomiques critiques permet de reconnaître que les molécules chimiques d'un corps donné se trouvent, au point critique, plus ou moins associées, elle permet également de nous éclairer sur le cas inverse, le cas de la dissociation des mêmes molécules chimiques. Il est évident que, dans ces conditions, la valeur calculée du coefficient critique K_c doit être supérieure à la valeur trouvée expérimentalement.

L'exemple du chlorure de phosphonium est particulièrement frappant à cet égard. Le coefficient K_c calculé pour la formule la plus simple possible PH^4Cl est 8,56; le coefficient observé est 4, chiffre qui est sensiblement la moitié du précédent. Donc, chaque molécule de chlorure de phosphonium est dissociée à l'état critique en 2 molécules (PH^3 et HCl). Le chlorure de phosphonium n'existe plus à la température critique; ce n'est plus qu'un mélange d'hydrogène phosphoré et d'acide chlorhydrique.

Résultats.

Au point critique, on trouve en général que les corps sont, comme à l'état gazeux proprement dit et à l'état dissous, for-

més de molécules simples, c'est-à-dire non polymérisées; en outre, les mêmes exceptions que l'on rencontre dans l'état gazeux et l'état dissous se retrouvent le plus souvent au point critique.

On sait, par exemple, qu'à de basses températures et sous de faibles pressions, la densité de vapeur de l'acide acétique, lequel bout à 118°, correspond très approximativement à la formule double $(C^2H^4O^2)^2$, et qu'elle n'est normale (concordant avec la formule simple $C^2H^4O^2$, qu'à la température de 250°; de même, on vient de voir qu'à l'état critique, l'acide acétique montre une forte condensation moléculaire. L'eau, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool propylique sont dans le même cas, les deux derniers cependant à un degré moindre. Le parallélisme persiste si on compare ces résultats avec ceux que donnent la cryoscopie et la tonométrie. On se rappelle en effet, que les alcools, les acides gras, ou plus généralement les combinaisons hydroxylées, ont une tendance marquée à doubler leurs molécules dans certains dissolvants, comme la benzine, la nitrobenzine, le bromure d'éthylène.

Nous verrons dans le chapitre suivant que la tendance des corps hydroxylés à former des associations moléculaires existe également, et d'une façon encore plus accentuée, à l'état liquide.

L'étude de la grandeur moléculaire des corps au point critique est surtout intéressante au point de vue théorique. Aussi les méthodes si savantes et si originales de M. Guye ne sont-elles pas employées dans les laboratoires de chimie. D'ailleurs la mesure des constantes critiques est du domaine de la physique pure.

CHAPITRE IV

ÉTAT LIQUIDE

A l'état liquide, les molécules de la matière sont maintenues très rapprochées les unes des autres par la cohésion, qui les empêche de se répandre, comme à l'état gazeux, dans tout l'espace libre qui leur est offert. Une masse donnée de liquide, sans forme propre, il est vrai, a un volume déterminé; et si ce volume est lié directement à la pression et à la température, il en dépend infiniment moins que dans le cas des gaz.

On sait déjà (voir l'état gazeux) qu'au point critique les conditions de température et de pression sont telles que le passage de l'état gazeux à l'état liquide a lieu d'une façon continue, sans variation brusque de densité. Cette constatation permet de supposer avec quelque probabilité que les molécules liquides doivent offrir, en général, un degré de complexité identique ou analogue à celui des molécules gazeuzes que nous connaissons déjà. La suite va nous montrer le bien fondé de cette prévision.

Méthode de MM. Ramsay et Schields.

On sait que la cohésion détermine à la surface des liquides des phénomènes spéciaux connus sous le nom de phénomènes capillaires. Tout se passe comme si une mince membrane élastique superficielle comprimait la masse liquide, et tendait à lui faire prendre la plus petite surface compatible avec son volume.

La force tangentielle qui s'exerce sur l'unité de longueur à la surface d'un liquide quelconque est, par définition, la *tension superficielle* de ce liquide. On la détermine en mesurant la hauteur à laquelle s'élève, au-dessus du niveau extérieur, le niveau du liquide dans un tube cylindrique capillaire, plongeant dans le liquide à étudier. La formule qui donne la tension superficielle est la suivante :

$$\gamma = \frac{1}{2} g r h (d - \delta).$$

γ tension superficielle ;

g intensité de la pesanteur ;

r rayon du tube capillaire ;

h hauteur du liquide dans le tube au-dessus du niveau extérieur ;

d densité du liquide ;

δ densité de sa vapeur saturée à la température de l'observation.

La tension superficielle d'un liquide donné dépend de la température. Elle diminue à mesure que celle-ci s'élève, et devient nulle au point critique, comme la cohésion, dont elle n'est qu'une manifestation sous une forme mesurable.

Ces préliminaires indispensables étant posés, arrivons à notre sujet.

Energie superficielle moléculaire. — En 1886, M. Eötwös [1] s'est proposé d'utiliser les phénomènes de capillarité pour fixer la grandeur moléculaire des corps à l'état liquide.

Etant donnée une substance liquide, considérons le volume Vm occupé par une molécule gramme, autrement dit le *volume moléculaire,* qui n'est autre que le quotient $\frac{M}{d} = Vm$ du poids moléculaire par la densité ; ce volume contiendra pour tous les corps le même nombre de molécules. D'autre part, le carré de la racine cubique de Vm, c'est-à-dire $(Vm)^{\frac{2}{3}}$ repré-

(1) *Wied. Ann.*, 27, 452.

sente une surface contenant un certain nombre de molécules; ce nombre sera également le même pour tous les corps. En d'autres termes, les valeurs de $(Vm)^{\frac{2}{3}}$ relatives à différents corps représenteront des surfaces liquides contenant le même nombre de molécules, autrement dit des *surfaces équimoléculaires.*

Si l'on multiplie la surface $(Vm)^{\frac{2}{3}}$ par la tension superficielle γ déterminée à la même température, le produit $\gamma(Vm)^{\frac{2}{3}}$ sera une mesure de l'*énergie superficielle moléculaire* (Ostwald).

M. Eötwös, par des considérations théoriques sur lesquelles nous n'insisterons pas, avait supposé que l'énergie superficielle moléculaire $\gamma(Vm)^{\frac{2}{3}}$, qui décroît à mesure que la température s'élève, devait varier d'après le même coefficient pour tous les corps.

L'expérience lui montra qu'en effet ce coefficient est sensiblement indépendant de la température, et possède pour presque tous les liquides la même valeur moyenne. L'eau, les alcools et les acides gras faisaient seuls exception : les coefficients observés étaient différents et plus faibles, ce que l'auteur attribua à l'existence de molécules plus ou moins complexes formées par ces corps à l'état liquide.

En 1893, MM. Ramsay et Shields ont repris la question [1].

Par un procédé des plus ingénieux, ils ont pu observer, dans de longs intervalles de température, et sur des substances chimiquement pures pour lesquelles les constantes critiques avaient été préalablement déterminées, les variations de l'énergie superficielle moléculaire $\gamma\ (Vm)^{\frac{2}{3}}$.

En expérimentant d'abord sur un certain nombre de liquides dont les densités de la vapeur saturée étaient déterminées jusqu'au point critique, les deux savants anglais ont constaté

---

(1) *Zeit. f. phys. chem.*, *12*, 433 ; *Revue générale des Sciences* (1894), p. 185 ; Conférence à la Société chimique de Paris (1894) ; *Chem. News*, *69*, p. 53.

qu'effectivement l'énergie superficielle moléculaire décroît régulièrement d'après un coefficient invariable à mesure que la température s'élève, pour devenir nulle au point critique. Ce fait peut être traduit par la relation

$$\gamma (Vm)^{\frac{2}{3}} = K\theta .$$

θ désigne les températures comptées à partir du point critique, K un facteur toujours très voisin de 2,121.

Il faut dire que la courbe qui représente le phénomène cesse d'être une ligne droite au voisinage immédiat du point critique, et il est nécessaire de corriger la relation précédente par l'addition d'un petit terme correctif τ, dont la valeur moyenne est de 5° ; la nouvelle expression

$$\gamma (Vm)^{\frac{2}{3}} = K(\theta - \tau) \text{ (Ramsay et Shields)}$$

représentera alors la partie droite de la courbe.

Voici un exemple, entre autres, qui montre avec quelle exactitude se vérifie la relation ci-dessus :

Tétrachlorure de carbone CCl^4 (Température critique 283° ; K = 2,1052 ; τ = 6°).

t	θ	$\gamma (Vm)^{\frac{2}{3}}$ OBSERVÉ	$\gamma (Vm)^{\frac{2}{3}}$ CALCULÉ
—	—	—	—
80°	203	414,6	414,6
90°	193	393,7	393,7
100°	183	372,2	372,6
110°	173	351,7	351,6
120°	163	330,3	330,5
150°	133	267,4	267,4
180°	103	204,8	204,2
200°	83	162,3	162,1
240°	43	76,5	77,9
260°	23	35,9	35,8
270°	12	14,7	14,7

La constante K pour les différents corps oscille entre 2,042 et 2,172 (valeur moyenne 2,121).

— De l'expression de MM. Ramsay et Schields, en remarquant que le volume moléculaire Vm est égal à $\frac{M}{d}$, on peut déduire la valeur du poids moléculaire M.

Cela suppose que l'on connaît : 1° la température critique, puisque θ est compté à partir du point critique ; 2° le terme correctif τ ; 3° la densité du liquide d à la température θ, ainsi que la densité de la vapeur saturée δ et la hauteur capillaire h mesurée dans le vide à la même température ; quant au rayon r du tube capillaire, il est déterminé une fois pour toutes.

Telle quelle, la méthode serait délicate et compliquée. MM. Ramsay et Schields ont cherché à la simplifier, et y sont parvenus.

Tout d'abord, si l'on effectue les mesures à une température assez éloignée du point d'ébullition, la densité de la vapeur δ est négligeable, et la tension superficielle est donnée par la formule

$$\gamma = \frac{1}{2} grhd.$$

D'autre part, on peut éviter la détermination préalable de la température critique et du terme τ ; il suffit pour cela de mesurer deux valeurs γ_1 et γ_2 de la tension superficielle à deux températures t_1 et t_2, ainsi que les densités d_1 et d_2 du liquide à ces deux températures ; les valeurs correspondantes de Vm_1 et Vm_2 étant $\frac{M}{d_1}$ et $\frac{M}{d_2}$, on aura :

$$\frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left(\frac{M}{d_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1} = K.$$

Si le poids moléculaire M est bien choisi, cette relation devra conduire pour K à une valeur égale à 2,121, aux erreurs d'expérience près. Si le nombre obtenu est différent, c'est que la valeur de M a été mal choisie, et il suffira de la multiplier par le facteur $x^{\frac{2}{3}} = \frac{2,121}{K}$ [1], K désignant la valeur trouvée.

---

[1] Remarquons que pour que la valeur de x soit exacte, il faut que le poids moléculaire demeure constant entre la température t_2 et la température t_1 ; au cas contraire, c'est-à-dire si les groupes moléculaires qui peuvent exister se dédoublent graduellement en donnant des molécules plus simples, la valeur de x ainsi obtenue sera

En résumé, pour déterminer le poids moléculaire d'un corps liquide, on mesure, à deux températures différentes assez éloignées du point d'ébullition pour que la densité de la vapeur saturée soit négligeable, d'une part la hauteur de l'ascension de ce liquide dans un tube capillaire de rayon connu, d'autre part la densité du liquide à ces mêmes températures; on a ainsi toutes les données nécessaires.

L'appareil est très ingénieux. Etant donné le point de vue auquel nous nous sommes placé dans ce travail, nous ne le décrirons pas; et nous nous bornerons à indiquer les intéressantes conclusions que la méthode dont nous n'avons fait qu'indiquer le principe a permis de formuler sur la constitution moléculaire des liquides.

Résultats. — Les expériences de MM. Ramsay et Schields, complétées par celles de M. W. Ramsay et Mlle Aston [1], dont la précision ne laisse rien à désirer, ont porté sur un grand nombre de composés divers, minéraux ou organiques. Il résulte de leurs intéressantes recherches que les molécules des corps à l'état liquide sont généralement des molécules simples, comme dans les états précédemment étudiés; cas particulièrement intéressant, le phosphore liquide a, entre 78° et 132°, une molécule P^4, comme à l'état gazeux et à l'état dissous.

Quelques corps font exception à la règle.

On a déjà vu que le peroxyde d'azote, au-dessus de 150°, répond à la formule AzO^2; sa densité de vapeur augmente à mesure que la température baisse, et tend vers une valeur double, en même temps que sa coloration rouge disparaît. Salet avait admis d'après ces faits que le peroxyde d'azote à l'état liquide doit être formé de molécules $(AzO^2)^2$. Cette manière de voir avait été tout d'abord confirmée par l'étude des variations de l'intensité de la coloration et par la cryoscopie.

---

toujours trop forte. On emploie alors une formule plus compliquée qui a été donnée par MM. Ramsay et Rose-Innes (*Revue générale des Sciences*, 1894).

(1) L'auteur a même essayé d'appliquer ces considérations aux corps dissous. La question est à l'étude (*loc. cit.*).

MM. Ramsay et Schields ont établi le fait d'une façon définitive, et il résulte de leurs expériences que le poids moléculaire du peroxyde d'azote à l'état liquide correspond, non pas à la formule AzO^2, mais à la formule double Az^2O^4.

Rappelons également que beaucoup de corps hydroxylés ont une tendance marquée à former des molécules plus ou moins complexes, soit à l'état de vapeur, soit à l'état dissous ou à l'état critique. La méthode des ascensions capillaires a permis de mettre en évidence la même propriété chez les mêmes corps à l'état liquide ; le phénol, l'acétone ordinaire, le cyanure d'éthyle, l'éthane nitré se sont trouvés dans le même cas.

Voici, par exemple, pour l'eau, l'alcool méthylique et l'acide acétique, le poids moyen de la molécule physique trouvé à diverses températures (M désigne le poids moléculaire chimique calculé pour les formules H^2O, CH^4O, $C^2H^4O^2$).

TEMPÉRATURES	EAU	ALCOOL MÉTHYLIQUE	ACIDE ACÉTIQUE
20°	M × 1,64	M × 1,64	M × 2,13
60°	M × 1,52	M × 1,52	M × 1,99
100°	M × 1,40	M × 1,39	M × 1,86

Les auteurs croient pouvoir conclure de ces faits que l'association moléculaire est une fonction linéaire de la température :

Méthode de MM. Daniel et Berthelot.

M. Daniel Berthelot, s'appuyant sur les travaux antérieurs de MM. Amagat, Sydney Young et Mathias, a établi la relation suivante entre le poids moléculaire d'un liquide et sa densité

$$M = 11,4\, d\, \frac{T_c}{p_c\left(2 - \frac{T}{T_c}\right)}$$

d densité du liquide à la température absolue T ;
T_c sa température critique absolue ;
p_c sa pression critique évaluée en atmosphères [1].

[1] *Chem. Soc.*, *65*, p. 167.

Cette formule empirique est, comme on le voit, très simple. Elle a été vérifiée sur plus de 40 corps. Les écarts entre les poids moléculaires auxquels elle conduit, et les poids moléculaires calculés d'après la formule chimique usuelle, dépassent rarement 1/20e de leur valeur; ils paraissent imputables en grande partie aux incertitudes sur les pressions critiques.

La conclusion générale qui se dégage de ces résultats est que la grande majorité des corps ont la même grandeur moléculaire à l'état liquide et à l'état gazeux. Seuls, l'eau, les acides gras et les alcools gras se montrent nettement polymérisés.

Ces faits sont d'ailleurs concordants avec ceux qui ont été observés en employant la méthode des tensions superficielles de MM. Ramsay et Shields.

Méthode de M. Guye.

M. Guye [1] a fait connaître une méthode qui permet de reconnaître, tout au moins qualitativement, si les molécules d'un liquide donné sont ou ne sont pas associées en groupes moléculaires. Elle n'exige que la connaissance de la température critique, de la pression critique, et du point d'ébullition sous une pression quelconque, par exemple la pression atmosphérique. Voici cette méthode très succinctement exposée.

Rappelons-nous que la seule connaissance du coefficient critique (rapport de la température critique absolue à la pression critique) nous a permis de déterminer le poids moléculaire à l'état critique.

Soit p_c la pression critique d'un corps quelconque, T_c sa température critique absolue, T sa température d'ébullition absolue sous la pression p.

---

[1] *Comptes rendus*, 6 mars 1899.

Lorsqu'un corps passe de l'état critique à l'état liquide, deux cas peuvent se présenter : ou bien la complexité de la molécules reste la même, ou bien les molécules simples forment plus ou moins des groupes polymoléculaires.

Dans le premier cas, l'expression suivante :

$$\psi = \frac{\log p_c - \log p}{T_c - T} T$$

se rapproche toujours de la valeur moyenne 3,06 (entre les limites 2,81 et 3,26). Dans le second cas, au contraire, les valeurs de ψ dépassent d'autant plus la limite supérieure 3,26 que l'association des molécules est plus marquée.

On pourra donc, au moyen des constantes critiques, qui permettent de déterminer le poids moléculaire à l'état critique, connaître sa valeur approchée à l'état liquide. Il suffira de calculer la valeur de ψ, et, suivant qu'elle sera inférieure ou supérieure à 3,26, on saura si le liquide possède ou ne possède pas des molécules polymérisées.

Ce procédé, il faut le reconnaître, n'est pas quantitatif mais seulement qualitatif; il peut cependant rendre des services. En l'appliquant à l'étude des hydrocarbures, on a pu établir que la molécule de ces corps demeure simple, à l'état liquide comme à l'état gazeux ; pour l'eau, les alcools, l'acide acétique, la méthode confirme les résultats des précédentes méthodes, et accuse nettement une association moléculaire.

Méthode de M. Traube.

Nous donnerons le principe d'une méthode proposée tout récemment par M. Traube [1] pour reconnaître le poids moléculaire des corps liquides ; le procédé, comme on va le voir, est très simple, mais la base n'en semble pas encore assez solidement établie.

---

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), *13*, 34.

En étudiant une série de substances formées, à l'état liquide, de molécules simples (hydrocarbures, éthers), M Traube a trouvé que le volume moléculaire d'un composé $\frac{M}{d}$ ou quotient du poids moléculaire par la densité était égal à la somme des volumes atomiques des éléments, augmentée d'une quantité constante pour les différents corps étudiés.

Les valeurs des volumes atomiques ont été tout d'abord déduites de l'étude comparative d'une nombreuse série de substances organiques liquides représentant des fonctions diverses : pour l'hydrogène, on a la valeur 3,11 ; pour le chlore, la valeur 13,2, etc... Si l'élément considéré est plurivalent, le volume atomique dépend du mode de liaison : le phosphore trivalent donne 17, le phosphore pentavalent 28,5, etc.

Les expériences de l'auteur l'ont conduit à poser en principe :

$$\frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + 24^{cc},5\,(1 + \alpha t)$$

le coefficient α n'étant autre que le coefficient de dilatation des gaz. Le terme 24,5 $(1 + \alpha t)$ correspond, d'après l'auteur, à l'espace réel qu'occuperait matériellement la molécule, et qui serait le même pour toutes les molécules liquides sans exception, simples ou formées par l'association de plusieurs molécules simples, si elles sont prises à la même température et à la même pression ; cet espace a été appelé par M. Van der Waals *covolume*.

Ceci posé, si M est le poids moléculaire exact, on a à 15°

$$\frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + 25^{cc},9 .$$

Si nous prenons par erreur le poids moléculaire 2 fois trop grand, notre volume moléculaire expérimental sera $\frac{2M}{d}$, M désignant le poids moléculaire exact. Pour trouver la même valeur théoriquement, nous devrions faire la somme 2Σ volumes atomiques $+ 2 \times 25,9$. Mais notre erreur nous conduira à faire

la somme 2Σ volumes + 25,9 ; de sorte que le chiffre théorique trouvé sera trop faible d'un covolume par rapport au chiffre expérimental.

Si les molécules de la substance sont associées, le covolume normal ne revenant qu'au groupe de molécules nM, on aura :

$$\frac{M}{d} = \Sigma \text{ volumes atomiques} + \frac{25,9}{n} \text{ [1]}.$$

[1] *Berichte*, 28, 2728 et 2924 ; *Ibid.*, 29, 1023.

CONCLUSIONS PRATIQUES

Parmi toutes les constantes physiques qui peuvent servir à la détermination des poids moléculaires, quelles sont celles que le chimiste devra surtout utiliser ?

Les densités gazeuses, ainsi que les constantes cryoscopiques et ébullioscopiques, sont tout indiquées, sauf les cas exceptionnels, par la sûreté, la précision et la rapidité des mesures. Chacune de ces méthodes offre d'ailleurs des avantages et des inconvénients inhérents à sa nature.

La plus exacte des trois est la méthode des densités gazeuses ; mais elle est aussi la plus délicate. On ne peut d'ailleurs l'employer que pour les matières volatilisables sans décomposition, en sorte qu'elle ne saurait servir pour l'étude d'un grand nombre de corps liquides et solides. Son emploi est naturellement désigné pour les corps gazeux à la température ordinaire.

La cryoscopie est applicable à toute matière solide, liquide, ou gazeuse ; la condition nécessaire et suffisante est qu'il existe pour le corps considéré un dissolvant solidifiable. La méthode est donc très générale. Elle est, au reste, fort simple, d'une exécution rapide, et sa précision, dans la plupart des cas, est largement suffisante pour la recherche chimique.

La méthode ébullioscopique, analogue, en principe, à la précédente, est beaucoup moins générale. Elle exige, en effet,

que la tension de vapeur de la substance soit nulle ou négligeable devant celle du dissolvant. Ses usages sont donc relativement restreints. Sa sensibilité, en outre, est notablement moindre que celle qui est garantie par la cryoscopie.

En résumé, soit à déterminer physiquement le poids moléculaire d'un corps quelconque.

S'il est gazeux à la température ordinaire, on prendra sa densité ;

S'il est liquide ou solide, on suivra la méthode cryoscopique. Dans les cas très rares où celle-ci ne sera pas applicable, on emploiera, si la chose est possible, l'ébullioscopie. On n'aura recours qu'exceptionnellement à la méthode des densités gazeuses.

TABLE DES MATIÈRES

CHARTRES. — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT.





CHARTRES — IMPRIMERIE DURAND, RUE FULBERT.